



**Transéthérification du glycérol par les alcools gras.  
Etude physico-chimique de la miscibilité des réactifs en  
présence de catalyseurs solides**

Guillaume Malcouronne

► **To cite this version:**

Guillaume Malcouronne. Transéthérification du glycérol par les alcools gras. Etude physico-chimique de la miscibilité des réactifs en présence de catalyseurs solides. Catalyse. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2015. Français. NNT : 2015ENSL1005 . tel-01249600

**HAL Id: tel-01249600**

**<https://theses.hal.science/tel-01249600>**

Submitted on 4 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **THESE**

Pour l'obtention du Grade de

## **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE LYON**

**Discipline : Chimie**

**Laboratoire E2P2 de Solvay à Shanghai**

**Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon**

Présentée par Guillaume Malcouronne

présentée et soutenue publiquement le 9 juillet 2015

### **Transéthérification du glycérol par les alcools gras. Etude physico-chimique de la miscibilité des réactifs en présence de catalyseurs solides**

**Directeurs de thèse : Dr Jean-Marc Clacens et Pr Laurent  
Bonnevot**

#### **JURY**

**Pr Véronique Rataj, Université de Lille 1**

**Rapporteur**

**Pr Vasile Huléa, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

**Rapporteur**

**Dr Jean-Marc Clacens, Eco Efficient Products and Processes Laboratory**

**Pr Laurent Bonneviot, ENS de Lyon**

**Pr Stéphane Daniele, IRCE Lyon**

**Dr Philippe Marion, Solvay**



*« Une étude de l'impact sur l'environnement ne devrait pas être postérieure à l'élaboration d'un projet de production ou d'une quelconque politique, plan ou programme à réaliser. Il faut qu'elle soit insérée dès le début, et élaborée de manière interdisciplinaire, transparente et indépendante de toute pression économique ou politique. »*

*Laudato Si, François*



## Remerciements

Ce travail a été effectué dans le laboratoire Eco Efficient Product and Process du groupe Solvay à Shanghai et le Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon. Je tiens ici à remercier les organismes financeurs de ce projet : le groupe Solvay et l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.

Je remercie Patrick Maestro, Floryan De Campo, Philippe Marion et Roland Jacquot de m'avoir permis de faire ce travail à Shanghai dans un univers international et de découvrir le milieu si passionnant qu'est la recherche scientifique.

Je remercie mes directeurs de thèse Jean-Marc Clacens et Laurent Bonneviot de m'avoir si bien encadré pendant ma thèse. Jean-Marc, je te remercie pour ta rigueur et ta réactivité qui m'ont permis de travailler méthodiquement avec rigueur et autonomie. Mais aussi les conseils pour ma carrière que tu m'as donnés lors des moments conviviaux que nous avons partagés à Shanghai. Laurent, je te remercie pour ta pédagogie, tu as toujours su trouver des images concrètes (souvent issues du monde marin qui nous est cher !) pour illustrer les concepts les plus abstraits.

Je remercie également mes encadrants de thèse Floryan De Campo et Armin Liebens. Grâce à vous deux, j'ai compris la lourde, enrichissante et excitante tâche qu'est celle d'un manager. Vous m'avez donné le goût du travail en équipe et du monde de l'entreprise.

Merci à Véronique Rataj et Vasile Huléa d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Merci pour vos remarques pertinentes lors de la soutenance qui me permettent de m'améliorer continuellement.

Merci à Stéphane Daniele et Philippe Marion d'avoir accepté également de juger mon travail en siégeant dans le jury. Merci également pour vos remarques pertinentes lors de la soutenance qui me permettent aussi de m'améliorer en permanence.

Merci à Cédric Valentino pour son initiation au monde des brevets et à la propriété intellectuelle.

Thanks a lot to all the E2P2 Team, especially to Zhou Wenjuan and Fan Zhaoyou for training me in the lab at the beginning of my thesis. Both of you were very good professors. Thanks to all the other members of E2P2: Zhao Yan, Qi Ling, Wang Qian, Wu Mengjia, Fang Lin, Zhen Yuting, Renate Schwiedernoch, Li Peng, Feng Xiaoshuang, Yan Zhen, Feng Wenhao, Marc Pera-Titus,

Damien Cartigny, Mohamad Ousmane, Mathieu Corbet, Ji Pengfei, Jonathan Lai, Gaetan Perrussel et Ajay Singh Tomer. Thanks also to Lu Jingya and Phoenix He for your precious help for the characterization of my samples.

Merci à Belen Albela pour son encadrement au sein du Laboratoire de Chimie. Merci également à Nathalie, Yuting, Xinnan et Jérémy pour leur aide au Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon. Merci également à Zhang Kun de l'ECNU.

Thanks also to my Solvay colleagues for the great time I spent with them : Pierre, Xia Xing, Javier, Annelyse, Anne (also for the Glycerol rate study), Naresh, Camille, Roman, Cédric, Karel, Philippe, Emmanuel, Laure, and all the interns especially Shi Hui and Sha Jinn.

Un grand merci également à Pascal Métivier pour toutes les discussions que j'ai pu avoir avec toi et qui m'ont permis d'affiner mon projet professionnel. Merci également à Olivier Champault, Galder Cristobal, Kamel Ramdani, Patrick Ferlin, Qiqiang Wang, Howard Hao, Floryan De Campo, Armin Liebens, Jean-Marc Clacens, Laurent Bonneviot, Annelyse Murillo, Paul Vibert, Michel Ybert, Gérard Deleens, Christille et Edouard Brunet, Edouard Chevrou, Damien Brichant, Laurent Taisne, Gilles Lemaire, Laurent Meyer, Eric Vandewalle, Eric Piveteau, ... pour votre temps, nos discussions et vos conseils qui m'ont permis de consolider mon projet professionnel et préparer sereinement l'après thèse.

Merci également à Vincent Aubin pour les discussions philosophiques et débats que nous avons eus sur « comment faire progresser la science et la technologie tout en gardant une perspective de développement durable et en conservant une éthique ».

Thanks also to all my roommates, who supported me everyday during that time, (even without understanding my topics!) Fei, Nina, Adrian, Ben, Gaetan, Arai, Johann, Lilly, Stefany, Fabian, Gloria, Anna, Bibiane, Vittorio and Séverine. Thanks for having supported my bad humor after wrong results in the lab!

Je ne peux terminer sans remercier mes parents; mes frères Thibaut, Arnaud, Vianney, Baudoin et ma belle-sœur Yenofa pour leur encouragement et leur soutien lorsque j'étais en France comme à l'autre bout du monde !

# Table des matières

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>- 1 -</b>
<b>II</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>- 5 -</b>
<b>II.1</b>	<b>LE GLYCEROL</b>	<b>- 5 -</b>
1)	GENERALITES	- 5 -
2)	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU GLYCEROL	- 7 -
3)	ORIGINE PETROCHIMIQUE DU GLYCEROL	- 7 -
<b>II.2</b>	<b>LES TENSIOACTIFS</b>	<b>- 10 -</b>
<b>II.3</b>	<b>LES SOLUTIONS COLLOÏDALES ET EMULSIONS</b>	<b>- 15 -</b>
<b>II.4</b>	<b>LES EMULSIONS DE PICKERING</b>	<b>- 18 -</b>
<b>II.5</b>	<b>LES EMULSIONS DE PICKERING CATALYSEES PAR UN CATALYSEUR HOMOGENE(PAC)</b>	<b>- 23 -</b>
<b>II.6</b>	<b>LES EMULSIONS DE PICKERING CATALYSEES A L'INTERFACE (PIC)</b>	<b>- 25 -</b>
<b>II.7</b>	<b>LES MATERIAUX POREUX</b>	<b>- 30 -</b>
<b>II.8</b>	<b>LES MATERIAUX MESOPOREUX</b>	<b>- 32 -</b>
<b>II.9</b>	<b>SYNTHESE MICRO-ONDE</b>	<b>- 34 -</b>
<b>II.10</b>	<b>SYNTHESE DE LA MCM-41</b>	<b>- 38 -</b>
1)	LE MECANISME DE FORMATION DE LA MCM-41	- 39 -
2)	LES INTERACTIONS A LA SURFACE DE LA MCM-41	- 43 -
3)	MODIFICATION DE LA MORPHOLOGIE DES MESOPOREUX	- 45 -
4)	EXTRACTION DU TENSIOACTIF	- 45 -
5)	AMPHIPHILISATION	- 46 -
6)	HYDROPHOBISATION	- 47 -
7)	HYDROPHILISATION	- 47 -
8)	SYNTHESE	- 47 -
<b>II.11</b>	<b>LES NANOPARTICULES DE CARBONE</b>	<b>- 51 -</b>
<b>II.12</b>	<b>REACTION CIBLE</b>	<b>- 53 -</b>
<b>II.13</b>	<b>REACTIONS MODELES</b>	<b>- 56 -</b>



1) ACETALISATION	- 56 -
2) HYDROLYSE D'ESTER DE GLYCEROL	- 58 -
<b>III STRATEGIE</b>	<b>- 59 -</b>
<b>IV PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>- 61 -</b>
<b>IV.1 PRODUITS COMMERCIAUX ET TRAITEMENTS</b>	<b>- 61 -</b>
1) SOLVANTS	- 61 -
2) REACTIFS	- 61 -
<b>IV.2 SYNTHÈSE DE CATALYSEUR</b>	<b>- 63 -</b>
1) CATALYSEUR A BASE DE SILICE	- 63 -
2) SYNTHÈSE DES CATALYSEURS A BASE DE MCM-41	- 64 -
3) SYNTHÈSE DES CATALYSEURS A BASE D'AEROSIL <sup>®</sup> 200	- 72 -
4) SYNTHÈSE DES CATALYSEURS A BASE DE SILICE Z1165MP	- 72 -
5) SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE CARBONE	- 73 -
<b>IV.3 CARACTERISATION DES CATALYSEURS</b>	<b>- 74 -</b>
1) L'ATG	- 75 -
2) LA BET	- 76 -
3) DRX	- 81 -
4) MESURE DE L'ACIDITÉ DES CATALYSEURS	- 85 -
5) ANALYSE ÉLÉMENTAIRE CARBONE-SOUFRE DES CATALYSEURS	- 86 -
<b>IV.4 TEST CATALYTIQUE</b>	<b>- 86 -</b>
1) RÉACTION CIBLE	- 86 -
2) RÉACTION MODÈLE	- 87 -
<b>V SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS</b>	<b>- 91 -</b>
<b>V.1 SYNTHÈSE DES MCM-41</b>	<b>- 91 -</b>
1) IMPACT DES DIFFÉRENTS TEMPS DE PALIERS ET NOMBRE D'EXTRACTIONS LORS DE LA SYNTHÈSE DE MCM-41	- 91 -
2) TEMPS DE PALIER	- 93 -
3) COMPARAISON ENTRE EXTRACTION CHIMIQUE ET ÉLIMINATION PAR CALCINATION	- 98 -
4) TEMPS DE PALIER VS. FACTEUR C	- 105 -

<b>V.2</b>	<b>FONCTIONALISATION DE LA MCM-41 ET DES AUTRES SUPPORTS</b>	<b>- 106 -</b>
1)	ANALYSE BET DE CATALYSEURS A BASE DE MCM-41 FONCTIONALISEE	- 109 -
2)	ANALYSE BET DES AEROSIL® 200	- 116 -
<b>V.3</b>	<b>DIFFRACTION PAR RAYONS X</b>	<b>- 118 -</b>
1)	ANGLE DE DIFFRACTION	- 118 -
2)	PARAMETRE DE MAILLES ET EPAISSEUR DES MURS	- 121 -
<b>V.4</b>	<b>ANALYSE ELEMENTAIRE EN CARBONE ET EN SOUFRE</b>	<b>- 123 -</b>
<b>V.5</b>	<b>TAILLES DES PARTICULES</b>	<b>- 127 -</b>
<b>V.6</b>	<b>ACIDITE DES CATALYSEURS</b>	<b>- 128 -</b>
<b>V.7</b>	<b>STABILITE DES EMULSIONS</b>	<b>- 132 -</b>
1)	EMULSIONS NONANAL-ETHYLENE GLYCOL STABILISEE PAR DES PARTICULES DE MCM-41 ET DES PARTICULES D'AEROSIL® 200	- 133 -
2)	EMULSIONS GLYCOL-DECANOL STABILISEE PAR DES NANOPARTICULES DE CARBONE	- 135 -
<b>VI</b>	<b>RESULTATS CATALYTIQUES</b>	<b>- 139 -</b>
<b>VI.1</b>	<b>ACETALYSATION DU NONANAL</b>	<b>- 139 -</b>
1)	INFLUENCE DE L'ORDRE DE GREFFAGE SUR LA SILICE DE TYPE MCM-41	- 140 -
2)	INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE ALKYLE GREFFEE	- 143 -
3)	INFLUENCE DE LA POROSITE DU SUPPORT SILICIQUE	- 145 -
4)	INFLUENCE DU GREFFAGE DE GROUPES PHENYLES SULFONIQUES	- 148 -
5)	COMPARAISON ENTRE LE GREFFAGE DE GROUPES PHENYLES SULFONES ET THIOLS OXYDES	- 151 -
6)	COMPARAISON ENTRE SUPPORT SILICILIQUE MESOPOREUX ET NON-POREUX	- 153 -
7)	UTILISATION D'AUTRES SUPPORTS	- 156 -
<b>VI.2</b>	<b>HYDROLYSE DU MONOLAURYL ESTER</b>	<b>- 160 -</b>
<b>VI.3</b>	<b>ETHERIFICATION DU GLYCEROL</b>	<b>- 167 -</b>
<b>VI.4</b>	<b>CONCLUSION DES TESTS CATALYTIQUES</b>	<b>- 171 -</b>
<b>VII</b>	<b>CONCLUSIONS GENERALES</b>	<b>- 173 -</b>
<b>VIII</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>- 177 -</b>
<b>IX</b>	<b>ANNEXES</b>	<b>- 181 -</b>

<u>X</u>	<u>RESUME</u>	<u>- 185 -</u>
----------	---------------	----------------

<u>XI</u>	<u>SUMMARY</u>	<u>- 186 -</u>
-----------	----------------	----------------

# I Introduction

La biomasse représente un énorme réservoir de carbone renouvelable dont les molécules peuvent contenir de nombreuses fonctionnalités chimiques telles que des alcools, des acides ou aussi des sucres, qui peuvent être utilisés comme molécules plates-formes pour l'industrie chimique. Les principaux défis en ce qui concerne la biomasse résident dans la mauvaise sélectivité et le manque de productivité des technologies actuelles qui ont un impact direct sur la viabilité économique et environnementale des procédés qui pourraient être développés.

Il est donc très intéressant de pouvoir convertir la biomasse en produits chimiques à forte valeur ajoutée. Aujourd'hui c'est possible, mais complexe car les réactifs impliqués sont généralement non miscibles. Bien que l'on puisse utiliser des solvants pour rendre le système monophasique, cette option n'est pas intéressante d'un point de vue environnemental. De même, un tensioactif pourrait être utilisé, mais cela pose également d'autres problèmes : le coût et l'extraction du tensioactif en fin de réaction. Créer une émulsion entre les deux réactifs semble être la meilleure alternative. Les deux réactifs ainsi en contact pourront réagir. Nous nous sommes pour cela intéressés aux émulsions de Pickering qui augmentent l'interface entre les deux réactifs. Nous avons développé le système en ajoutant des sites catalytiques aux particules de Pickering. Ce nouveau système s'appelle le PIC « Pickering Interfacial Catalysis » (Figure 1).



L'objectif de cette thèse est de réaliser un système permettant la mise en place de cette réaction. Le PIC (Pickering Interfacial Catalysis) a été choisi comme système. Nous définirons plus loin l'origine et le fonctionnement du PIC.

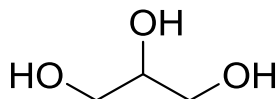


## II Bibliographie

### II.1 Le glycérol

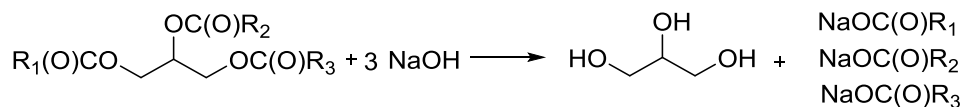
#### 1) Généralités

Le glycérol (Figure 3) est un liquide visqueux à température ambiante, incolore, inodore et avec un goût sucré. Le produit pur est appelé glycérol ou propan-1,2,3-triol et provient du grec « Glukeros » signifiant « goût sucré ». La forme impure du glycérol est appelée glycérine. En 1783, Carl Wilhelm Scheele obtient de la glycérine en faisant bouillir de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb (PbO). Jusqu'à récemment, le glycérol était produit à partir du propylène, l'homologue de l'éthylène : le procédé à l'épichlorohydrine, issue du propylène, fait intervenir l'hydrolyse de ce composé en glycérol. En 1823, Eugène Chevreul démontre que les corps gras et les huiles végétales sont formés de combinaisons de glycérol et d'acides gras. Eugène Chevreul et Marcellin Berthelot identifient le glycérol comme un triol. La première formule semi-développée du glycérol est proposée par Wurtz.<sup>[2]</sup>



**Figure 3: Formule développée du glycérol**

La glycérine est présente en très grande quantité mais sous forme de glycérides dans les graisses animales et végétales. Avant 1948, la glycérine était un sous-produit de la réaction de saponification des triglycérides (industrie du savon) (Figure 4).<sup>[3]</sup>

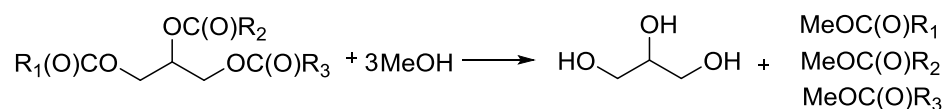


**Figure 4: Réaction de formation du glycérol (I)**



A partir du milieu des années 1960, la demande en glycérine étant en forte croissance, plus de la moitié de celle-ci est synthétisée à partir de propylène.<sup>[3]</sup>

Aujourd'hui, le glycérol est issu de l'industrie des corps gras et notamment de la synthèse du biodiesel (Figure 5). En effet, le glycérol est un sous-produit de la synthèse d'esters méthyliques à partir d'huile végétale (méthanolyse des triglycérides). Actuellement la production croissante de biodiesel augmente la production de glycérine. Celle-ci est en large excès face à la demande : la production d'une tonne d'esters méthyliques engendre 100 kg de glycérol.<sup>[3]</sup>



**Figure 5: Réaction de formation du glycérol (II)**

## 2) Propriétés physico-chimiques du glycérol

**Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du glycérol vs. Eau<sup>[3]</sup>**

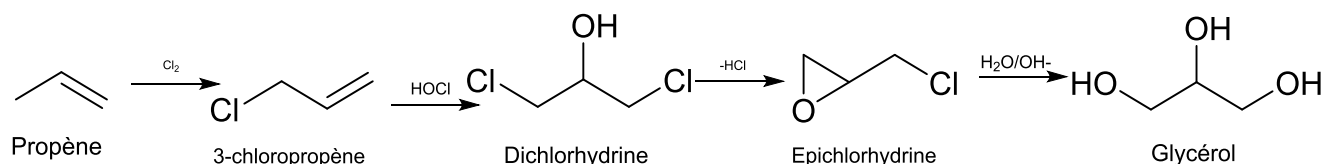
Caractéristiques	Glycerol	Eau
Point de fusion (°C)	18,2	0
Point d'ébullition (°C) à 1 bar	290	100
Densité	1,26	1,00
Indice de réfraction	1,47	1,33
Pression de vapeur (Pa) à 50°C	0,33	12335
Tension de surface à 20°C (mN/m)	63,4	73,0
Viscosité à 20°C (mPa/s)	1499	1,002
Capacité thermique spécifique à 26°C (J/g)	2,425	4,185
Enthalpie de vaporisation à 55°C (J/mol)	88,12	37,70
Enthalpie de solution (kJ/mol)	5,78	
Enthalpie de formation (kJ/mol)	667,8	285,8 (l)
Conductivité thermique (J/m.s.°C)	0,28	0,60
Point éclair cleveland cup (°C)	177	
Pensky Matens closed up (°C)	199	
Point feu (°C)	204	
pKa	~14	14

Le Tableau 1 montre que le glycérol est un liquide dense et très visqueux. De plus, il a une température d'ébullition élevée et les pKa des trois groupes hydroxyles sont voisins. Le tableau ci-dessus montre notamment une très grande différence de viscosité entre l'eau et le glycérol.

## 3) Origine pétrochimique du glycérol

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, le glycérol était essentiellement obtenu par voie naturelle. Pour faire face à la pénurie de glycérol dans les années 1950, des procédés, à base notamment de propène ont été développés. Le procédé le plus connu, développé par Solvay (

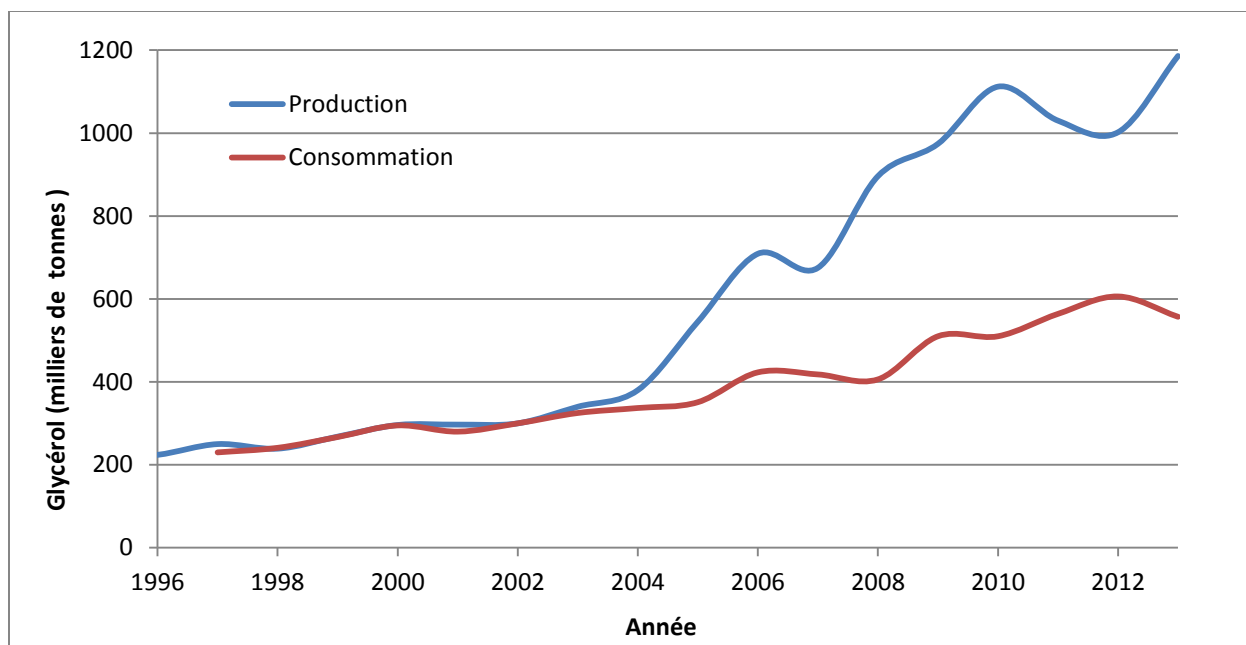
Figure 6), consiste à transformer le propène en chlorure d'allyle qui, après époxydation, est hydrolysé en glycérol. Un procédé similaire à base de propylène, hydroxylé en alcool allylique puis époxydé et suivi d'une hydrolyse a également été développé.<sup>[3]</sup>



**Figure 6: Réaction de formation du glycérol (III)**

Cependant, la production de glycérine synthétique a été stoppée en 2000 par Solvay étant données les quantités produites à partir de la méthanolyse des huiles.

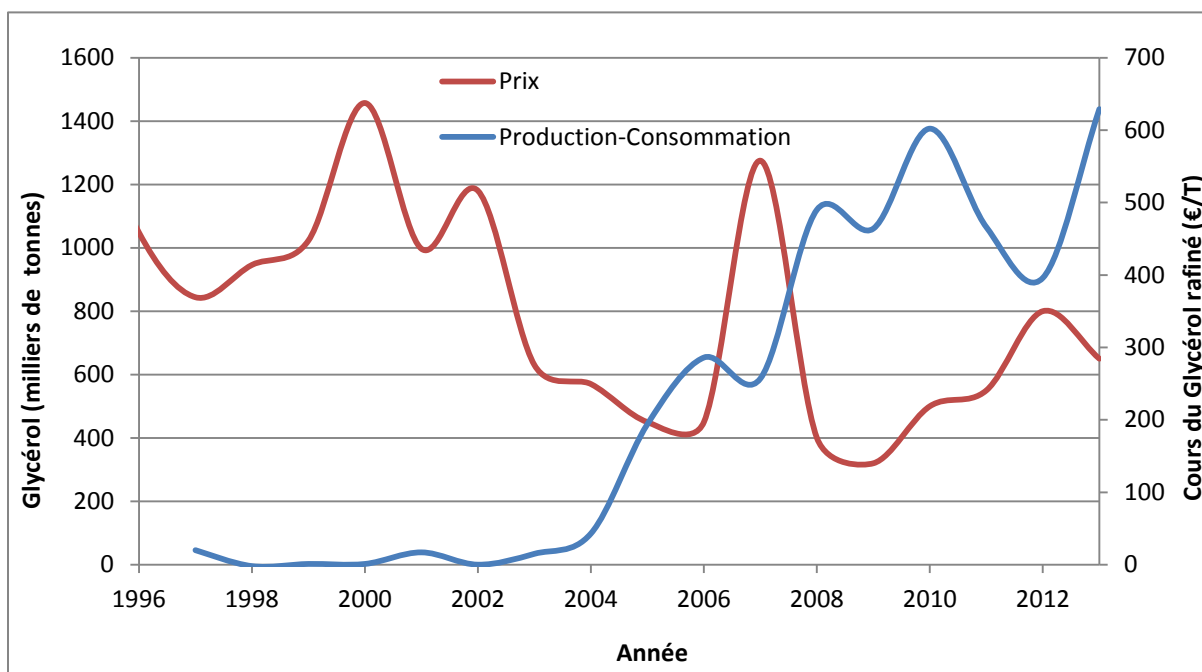
La production commerciale de graisses et d'huiles a fortement augmenté au siècle dernier et particulièrement dans les 30 dernières années. Ainsi dans les années 1970, la production totale de graisses et d'huiles était de 40 Mt par an. En 2005, cette production est montée à 144 Mt. Aujourd'hui le traitement de plus de 20 Mt de graisses et huiles produisent une grosse quantité de glycérol. Il faut cependant souligner que 81% de la production mondiale d'huile est utilisé dans l'industrie agroalimentaire. Jusqu'en 2004, l'ensemble de la production de glycérol est consommée (Figure 7). L'émergence des biodiesels a considérablement augmenté la production de glycérol, en effet, le glycérol est un coproduit de la synthèse du biodiesel. En 2006, 6 Mt de biodiesel ont été produites, en 2010 il y en avait 12 Mt. La fabrication d'une tonne de biodiesel produit 110 kg de glycérol brut, soit 100 kg de glycérol pur. En 2010, au tout début de l'étude, près de 1,2 Mt de glycérol supplémentaires sont arrivées sur le marché. En 2010-2011, la consommation de glycérol connaît un grand élan et se poursuit (Figure 7).



**Figure 7: Consommation et Production de glycérol entre 1996 et 2013<sup>[4]</sup>**

Ces variations de production vs. consommation ont une influence sur le prix du glycérol raffiné. Nous nous sommes intéressés aux cours du glycérol raffiné. Jusqu'en 2002, tout le glycérol produit est consommé, les prix sont alors élevés : 1000-1300 €/t entre 2000 et 2002 (Figure 8). En 2002-2003, l'émergence des biodiesels augmente fortement la production de glycérol ce qui fait chuter le cours du glycérol à 500-700 €/t entre 2003 et 2006 (Figure 8). 2007 connaît un regain d'intérêt pour le glycérol, une bulle se crée alors, de plus la production connaît une chute alors que la consommation reste stable (Figure 7). L'ensemble de ces facteurs provoque une envolée du prix du glycérol pour frôler les 1275 €/t en décembre 2007 (Figure 8). En 2008-2009, la consommation de glycérol diminue tandis que la production augmente (Figure 7), le prix du glycérol baisse donc de nouveau pour atteindre les 320 €/t en décembre 2009. Entre 2010 et 2012, la consommation de glycérol augmente de nouveau et en 2012 la production de glycérol chute brutalement (Figure 7). L'effet est immédiat, le cours du glycérol remonte aussi jusqu'à fin 2012 (800 €/t) (Figure 8). Depuis 2013, la production de glycérol augmente, la consommation diminue (Figure 7); le cours du glycérol baisse donc de nouveau (Figure 8). De plus la chute du baril de pétrole au second semestre 2014, fait de nouveau baisser le cours du glycérol. Cette diminution du cours du pétrole est liée à l'émergence des gaz de schistes aux Etats-Unis. Il est fort probable que le cours du pétrole continue de baisser en 2015. Le prix du glycérol devra donc

logiquement baisser. En effet, plus le prix du baril est faible et plus la demande en produits biosourcés est faible.<sup>[5]</sup>



**Figure 8: Production - Consommation du glycérol vs. Prix <sup>[4]</sup>**

En dehors du glycérol de bonne qualité, il existe sur le marché du glycérol « souillé » à des prix très faibles.<sup>[6]</sup>

L'objectif de cette étude étant la synthèse de tensioactifs à partir du glycérol, nous allons maintenant nous intéresser à ces molécules amphiphiles (à la fois hydrophiles et hydrophobes).

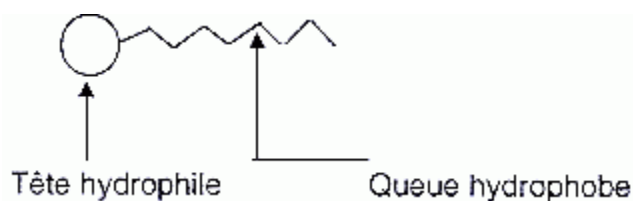
## II.2 Les tensioactifs

Les produits tensioactifs ou surfactants ou agents de surface sont, de par leurs multiples applications, irremplaçables. Ils ne servent pas seulement pour le lavage ou le nettoyage mais également pour l'élaboration de textiles, de produits cosmétiques ou alimentaires, de matières plastiques, de peintures et de vernis. De même ils sont nécessaires, mais cela est un peu moins connu, pour l'élaboration de matériaux comme les métaux, le cuir, pour l'obtention de pesticides

ou pour l'extraction du pétrole. Il est donc intéressant d'avoir une vue d'ensemble sur cette catégorie de produits.<sup>[7]</sup>

C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le «Nekal a», dérivé du naphthalène, du propane-2-ol et de l'acide sulfurique, fut créé en Allemagne. Entre temps le processus de fabrication des savons et des tensioactifs a considérablement évolué. Les progrès de la chimie et le développement des processus de fabrication industriels ont permis une croissance très rapide des tensioactifs synthétiques.<sup>[7]</sup>

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une, la queue, lipophile ou encore hydrophobe (qui retient les matières grasses) et apolaire ; l'autre, la tête, hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire (Figure 9). L'efficacité d'un émulsifiant est avant tout lié à sa solubilité dans chacune des deux phases. La solubilité de tout agent tensio-actif est caractérisée par son HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance). En 1949, Griffin a introduit le concept de balance hydrophile-lipophile (HLB).<sup>[8]</sup> La HLB est un nombre qui caractérise la solubilité préférentielle des molécules de tensioactif dans l'eau ou dans l'huile. En 1961, Davies et Rideal<sup>[9]</sup> proposent une échelle HLB (Figure 10).



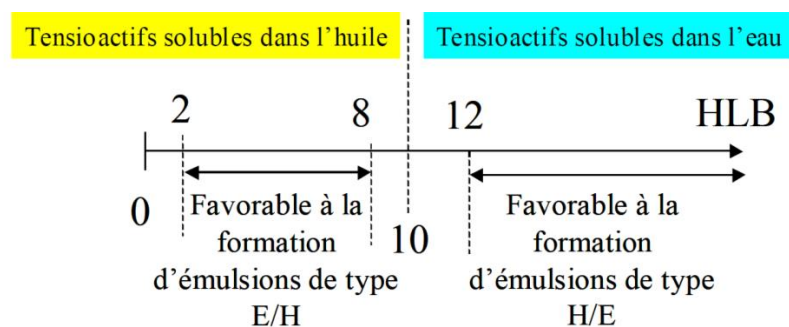
**Figure 9: schéma des parties caractéristiques d'une molécule tensioactive**

La phase dans laquelle l'émulsifiant sera le plus soluble formera la phase continue de l'émulsion. Un émulsifiant soluble dans l'eau stabilisera une émulsion huile dans eau et inversement. Les valeurs de la HLB s'échelonnent entre 1 et 20 et, plus la HLB est élevée plus l'émulsifiant est hydrophile. La formule de Griffin (Équation 1) permet de calculer la valeur du HLB :

$$HLB = 20 * \left(1 - \frac{S}{A}\right)$$

### Équation 1: Formule de Griffin

S représente l'indice de saponification de l'acide gras et A représente l'indice d'acide. Dans ces conditions, la HLB varie entre 0 totalement hydrophobe et 20 entièrement hydrophile. <sup>[10]</sup>



**Figure 10 : Propriété du tensioactif en fonction de sa HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) avec E/H émulsion d'eau dans l'huile et H/E émulsion d'huile dans l'eau<sup>[10]</sup>**

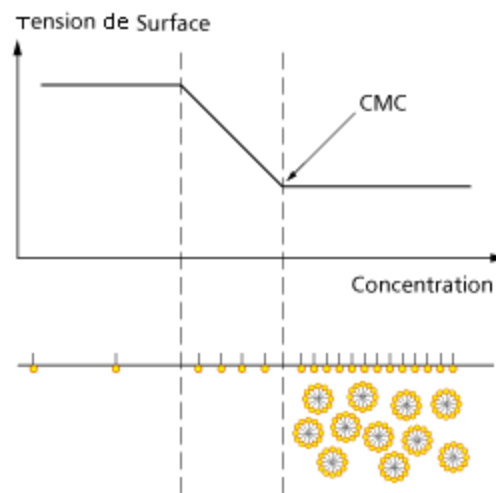
Les tensioactifs (Figure 9) peuvent servir à la détergence. Il s'agit d'un phénomène permettant d'éliminer d'un milieu solide les salissures qui y adhèrent par leur mise en suspension ou en solution.<sup>[11]</sup> C'est pour cela qu'ils sont également appelés détergents. On les retrouve dans les produits d'entretiens ménagers, les savons, les shampoings.

Le pouvoir détersif des tensioactifs découle essentiellement de leur pouvoir solubilisant. Au contact de l'eau, les molécules tensioactives se regroupent à la surface de l'eau. La partie polaire et hydrophile restant dans l'eau tandis que la partie non polaire et hydrophobe se dirige hors de l'eau.<sup>[12]</sup>

En augmentant la concentration en produits tensioactifs, les molécules ne pouvant plus toutes venir à l'interface, on observe alors la formation de micelles de diverses formes (sphériques, lamellaires ou linéaires). Ces micelles sont des agrégats de molécules tensioactives.<sup>[7]</sup> Il en existe deux types :

- Micelles directes
- Micelles inverses

La formation de micelles se produit à partir d'une température, dite de Krafft, et d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique ou CMC (Figure 11). La concentration micellaire critique est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément. Les tensioactifs se placent à l'interface et forment alors des agglomérats de quelques dizaines ou centaines de molécules. Ces micelles, séparant le milieu intérieur du solvant, sont des modèles d'organisation simples rappelant les membranes des cellules vivantes.



**Figure 11: formation des micelles**

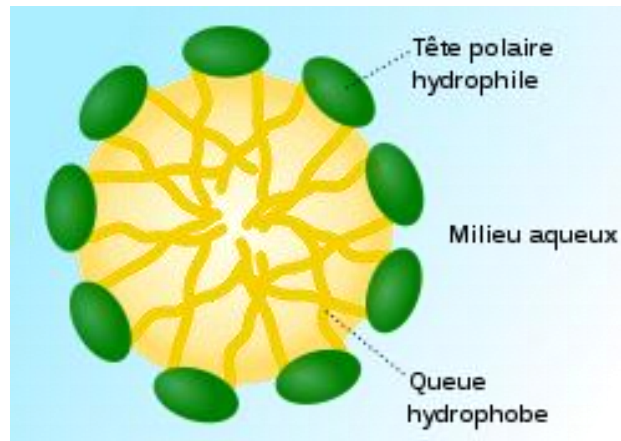
Afin de minimiser les contacts entre l'eau et les segments hydrophobes des polymères, les polymères associatifs auront une forte tendance à s'associer en milieu aqueux. Cette auto association se fait soit par des interactions intermoléculaires (au sein d'une même chaîne polymère) ou des liaisons intermoléculaires (entre plusieurs chaînes polymères) ou encore par un mélange des deux types de liaisons.<sup>[13]</sup> Le type de liaison créé dépend de la concentration en polymère<sup>[14],[15],[16]</sup> et des caractéristiques structurales de la macromolécule (nature et quantité des groupements hydrophobes).<sup>[14-15, 17]</sup>

Il existe d'autres paramètres influençant cette auto-association :

- La force ionique<sup>[14, 18]</sup>
- La température<sup>[14-15, 17-19]</sup>

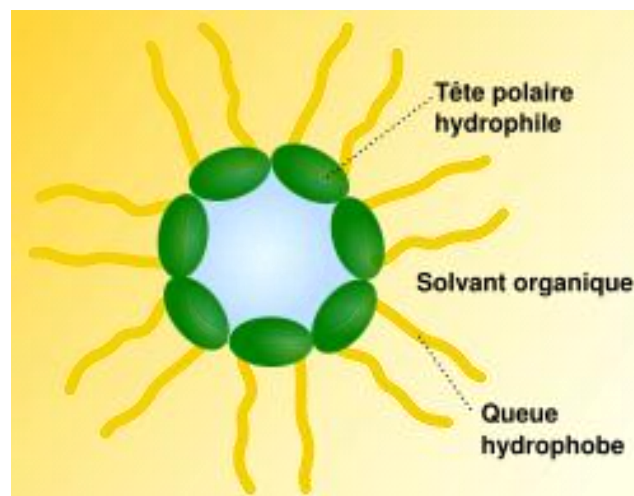


- L'ajout de tensioactifs <sup>[18-19]</sup>
- Le gradient de cisaillement <sup>[17]</sup>
- Le pH <sup>[19]</sup>



**Figure 12: Micelle directe<sup>[20]</sup>**

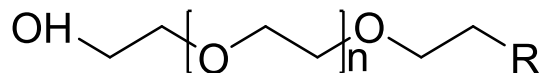
Les micelles directes (Figure 12) se forment en phase aqueuse (milieu polaire) : les queues hydrophobes se rassemblent et la phase organique se retrouve au milieu. Les têtes hydrophiles se retrouvent à l'extérieur.



**Figure 13: Micelle inverse<sup>[20]</sup>**

Les micelles inverses (Figure 13) se forment en phase organique (solvant apolaire) : les têtes hydrophiles se rassemblent et la phase aqueuse se retrouve au milieu. Les queues hydrophobes se retrouvent à l'extérieur.

L'objectif de cette étude est de réaliser des tensioactifs biosourcés. L'idée est de remplacer les tensioactifs dérivés de l'oxyde d'éthylène (Figure 14) par des éthers de glycérol (Figure 2).



**Figure 14: tensioactif dérivé de l'oxyde d'éthylène**

Les tensioactifs ont un cycle de vie très court et sont ensuite rapidement rejetés dans la nature. L'utilisation de tensioactifs biosourcés s'inscrit parfaitement dans une perspective de développement durable, car c'est une ressource d'origine végétale qui est rejetée dans la nature. Les tensioactifs biosourcés vont donc se biodégrader naturellement contrairement aux tensioactifs pétro-sourcés.

Nous allons maintenant nous intéresser à la formation des émulsions avec ou sans tensioactifs.

## II.3 Les solutions colloïdales et émulsions

Les colloïdes, ou « solutions » colloïdales, sont des mélanges (liquide, gel) qui contiennent des particules en suspension. Ces particules, ou objets colloïdaux, ont une taille supérieure aux molécules qui les constituent (taille supramoléculaire) mais suffisamment petite pour que le mélange demeure homogène. Leur taille est comprise entre un nanomètre et une dizaine de micromètres. Des produits industriels tels qu'un parfum sans alcool, une peinture à l'eau ou encore une sauce vinaigrette, ainsi que des produits naturels tels que le lait, sont des exemples de solutions colloïdales. Dans tous les cas, ces mélanges doivent posséder une stabilité suffisante pour être fonctionnels : une peinture qui décanse, le lait qui « tourne » ou un vin qui dépose de façon trop importante ne répondent plus à leurs fonctions.<sup>[21]</sup>

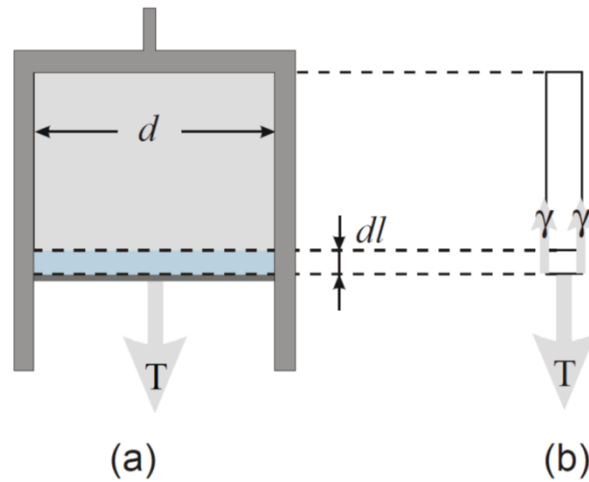
Lorsque l'on veut « disperser » dans un solvant, de l'eau par exemple, un produit insoluble tel que de l'huile ou un pigment hydrophobe, on prépare donc une solution colloïdale. Pour cela, on disperse dans le solvant le produit hydrophobe sous la forme de petites particules afin que le mouvement brownien, conséquence de l'agitation des molécules du solvant, maintienne l'homogénéité de cette dispersion. Un mélange colloïdal peut être thermodynamiquement stable, ce qui signifie qu'il n'évolue pas avec le temps si les paramètres thermodynamiques (température, pression...) ne changent pas (on parle alors de stabilité thermodynamique). Cependant, la plupart des colloïdes sont en fait métastables, c'est-à-dire qu'ils se modifient au bout d'un certain temps, qui peut être long (la stabilité est alors cinétique). Dans ce cas, le retour à une séparation de phases entre les phases hydrophile et hydrophobe doit être suffisamment lent pour que l'utilisation de la suspension puisse se faire dans des conditions raisonnables.<sup>[21]</sup>

Dans un système à un seul composant, deux phases coexistent à l'équilibre (par exemple un liquide et un gaz), seulement si elles sont séparées par une « frontière » stable. Selon Gibbs, cette « frontière » est caractérisée par son énergie libre,  $F_s$ , associée à la formation d'une surface de contact,  $A$ , entre les deux phases (Équation 2):<sup>[22]</sup>

$$F_s = \frac{dF}{dA} A = \gamma A$$

### **Équation 2: Formule de Gibbs**

La quantité notée  $\gamma$ , appelée tension interfaciale, caractérise la variation d'énergie libre,  $F$ , associée à une variation  $dA$  de la surface entre les deux milieux. Plus concrètement, considérons un film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile, comme cela est représenté sur la Figure 15.



**Figure 15: Expérience de Dupré : film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile. (a) vue de face. (b) vue de profil.<sup>[10]</sup>**

Lorsque le bord mobile est déplacé d'une distance  $dl$  sous l'effet d'une force  $T$ , la surface du film est augmentée de  $2 \cdot d \cdot dl$  (le coefficient 2 venant de la prise en compte des deux faces du film liquide). L'énergie libre est alors augmentée de  $dF_s = 2 \gamma d dl$ . La force nécessaire pour étirer le film est (Équation 3):

$$T = \frac{dF_s}{dl} = 2\gamma d$$

### Équation 3: Expérience de Dupré

La tension interfaciale  $\gamma$  est donc indifféremment définie comme une énergie par unité de surface, ou comme une force par unité de longueur. Par définition, cette force est perpendiculaire au contour et dirigée vers la surface (Figure 15).

Les propriétés des monocouches ne peuvent pas être décrites et interprétées uniquement à partir de grandeurs à l'équilibre, telles que la tension interfaciale ou la concentration surfacique d'une espèce adsorbée. Il est nécessaire de caractériser la réponse d'une interface à des petites perturbations autour de son état d'équilibre, ou encore la manière dont l'interface évolue vers son état d'équilibre. Les interfaces sont des systèmes bidimensionnels qui possèdent des propriétés mécaniques propres (élasticité et viscosité), permettant de décrire leur réponse à différentes

perturbations (cisaillement, compression ...). L'équipe de Fuller s'est intéressé aux monocouches de particules sphériques de polystyrène à une interface eau/décane.<sup>[23] [24]</sup>

Après avoir étudié les tensioactifs, les micelles et la formation d'émulsions, nous allons maintenant nous intéresser à un type d'émulsions particulier : les émulsions de Pickering.

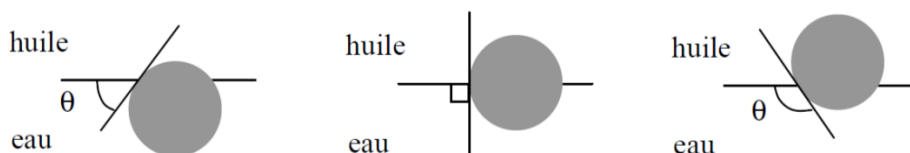
## II.4 Les émulsions de Pickering

Les émulsions de Pickering sont des dispersions de deux fluides non miscibles stabilisés cinétiquement par des particules colloïdales sans surfactant. Il est possible de rendre monophasique un système de deux liquides non miscibles en utilisant un tensioactif ou un solvant en augmentant grandement la surface de contact entre les deux phases.<sup>[25]</sup>

Spencer Pickering (1858-1920) était un chimiste et horticulteur britannique. En 1907, il découvrit les émulsions qui portent son nom. Comme nous l'avons vu précédemment, les émulsions peuvent être stabilisées par des particules. Les émulsions de Pickering sont stabilisées par des particules solides ayant des propriétés spécifiques (taille, balance hydrophile/hydrophobe...). Si l'eau et l'huile sont mélangées et qu'une dispersion de gouttelettes d'eau dans l'huile est formée, les gouttelettes vont finalement se regrouper pour réduire l'énergie totale du système. Cependant, si l'on ajoute des particules solides au mélange, celles-ci vont se placer à l'interface et vont ainsi empêcher la coalescence des gouttelettes. Ces particules vont permettre une meilleure stabilité des émulsions.<sup>[25-26]</sup>

Dans le cas des émulsions stabilisées par des particules colloïdales, Finkle fut le premier en 1923, à essayer d'établir une relation entre la nature (hydrophobicité, taille et forme) des particules colloïdales et le type d'émulsion obtenu préférentiellement ainsi que sa stabilité. L'équipe de Finkle a conclu que dans une émulsion de Pickering, la phase qui aura le moins d'affinité avec les particules solides sera la phase dispersée. Afin de quantifier l'affinité des particules, la notion d'angle de contact a été introduite (Figure 16).<sup>[27]</sup> Schulman et Leja ont montré avec des systèmes contenant des particules et du tensioactif (afin de varier l'angle de contact  $\theta$ ) que pour  $\theta < 90^\circ$ , les particules stabilisent les émulsions directes (H/E) tandis que pour  $\theta > 90^\circ$ , l'émulsion obtenue est inverse (E/H).<sup>[28]</sup> Les particules partiellement hydrophobes (ie. angle de contact

d'environ 90°C) sont de meilleurs stabilisants car elles sont partiellement mouillables par les deux phases (Figure 16). Ces particules se fixeront donc mieux à la surface des gouttelettes. En général les particules préfèrent la phase continue des émulsions.<sup>[29]</sup>



**Figure 16: Configuration d'une particule sphérique adsorbée sur une interface eau/huile plane pour un angle de contact inférieur à 90° (à gauche), égal à 90° (au centre) et supérieur à 90° (à droite)[8]**

Plus récemment, l'équipe de Binks a approfondi et généralisé ces résultats. Pour cela, ils utilisent des particules de silice de diamètre compris entre 10 nm et 30 nm, traitées en phase gazeuse par du dichlorodiméthylsilane. Afin de quantifier l'hydrophobicité des particules, le pourcentage de silanol (SiOH) en surface des particules est mesuré. Il varie de 100% pour la silice non traitée à 14% pour la silice la plus hydrophobe. Les auteurs montrent qu'en présence de volumes d'eau et d'huile égaux, l'émulsion formée est de type H/E si les particules sont plutôt hydrophiles, et de type E/H si les particules sont plutôt hydrophobes. Pour des particules d'hydrophobicité « intermédiaire », les deux types d'émulsions sont stables à l'échelle d'au moins trois ans.<sup>[30]</sup> Il est donc possible de stabiliser avec un même type de particules à la fois des émulsions directes et des émulsions inverses. Plusieurs études ont également abouti à un résultat qui semble assez général : les émulsions cinétiquement stables sont préférentiellement obtenues avec des particules agrégées en volume. La floculation est souvent provoquée de façon délibérée par addition de sel<sup>[31]</sup> ou de tensioactifs à faible concentration<sup>[32]</sup>. Deux hypothèses ont été proposées dans la littérature pour expliquer ce résultat.<sup>[33],[34],[35],[36],[37],[38]</sup> La première est fondée sur l'idée que les particules agrégées constituent des couches denses et rigides autour des gouttes, les empêchant de coalescer. La deuxième attribue la stabilisation cinétique à la formation d'un réseau tridimensionnel de particules dans la phase continue qui « piège » les gouttes et les empêche d'entrer en contact. Cette dernière explication a été proposée notamment pour des

systèmes à base d'argiles, dans lesquels les gouttes sont immobilisées à cause de la forte viscosité de la phase aqueuse.<sup>[34-35]</sup>

Le coût élevé et l'extraction complexe d'un tensioactif en fin de réaction n'est pas une solution intéressante. De plus, les molécules tensioactives utilisées pour des réactions bi-phasiques présentent à la fois un risque pour la santé comme pour l'environnement. Enfin les tensioactifs, contrairement aux particules de Pickering ne peuvent pas être réutilisés, car ils se dégradent au cours de la réaction. Ces molécules sont « perdues », ce système ne respecte donc pas le principe de l'économie d'atome.

L'utilisation d'un solvant organique permettrait de favoriser la miscibilité des réactifs, en créant un système monophasique, et permettrait également de régénérer le catalyseur (Figure 17). Mais l'utilisation de solvants organiques a un impact négatif sur l'environnement ou nécessite un recyclage ayant un coût. De plus, les solvants modifient artificiellement la complexité de la réaction et nécessitent plusieurs étapes de purification pour récupérer les produits et recycler le catalyseur. Aujourd'hui, les solvants représentent 80% de la masse des transformations chimiques. De fait, les réactions sans solvant représentent un objectif très important dans une perspective de développement durable.

Les systèmes Pickering sont de plus en plus utilisés pour des raisons environnementales. De plus les particules colloïdales forment des émulsions ayant des propriétés originales, comparées aux émulsions classiques, aux microémulsions ou aux systèmes micellaires stabilisés par des tensioactifs. Les émulsions de Pickering ont été, jusqu'à présent, très peu utilisées dans la catalyse (Figure 17).

Plusieurs exemples de la littérature montrent l'intérêt croissant pour les émulsions de Pickering. Ce type de particules peut être utilisé pour des réactions d'estérification, à température ambiante.

En 2007, l'équipe de Gang a été la première à publier le brillant exemple d'une réaction d'estérification de différents acides carboxyliques en présence d'alcool de différente longueur de chaînes alkyles. Elle a remplacé l'acide sulfurique et les solvants, dans sa réaction d'estérification, par un tensioactif combiné à un catalyseur acide de Lewis et de Bronsted. C'est le principe du SIC (Surfactant Interfacial Catalysis). Il s'agit du DBSA (Acide 4-Dodecylbenzenesulfonic) et du CDBS (Dodecylbenzenesulfonate de cuivre). Des micelles

réversibles sont créées permettant l'extraction d'eau générée lors de la réaction. Cette réaction s'effectue à température ambiante.<sup>[40]</sup> Plus récemment l'équipe de Ghesti a apporté d'autres exemples avec du trisdodécylsulfate de cérium pour la transestérification de l'huile de soja avec du méthanol et de l'éthanol. Ils ont obtenu une conversion en huile de soja supérieure à 95% à 100°C pour  $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ . L'activité catalytique diminue dans le sens  $\text{Ce} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{La}$ , à qui l'on a attribué la plus forte désactivation catalytique. Ces systèmes restent difficilement recyclables.<sup>[41]</sup>

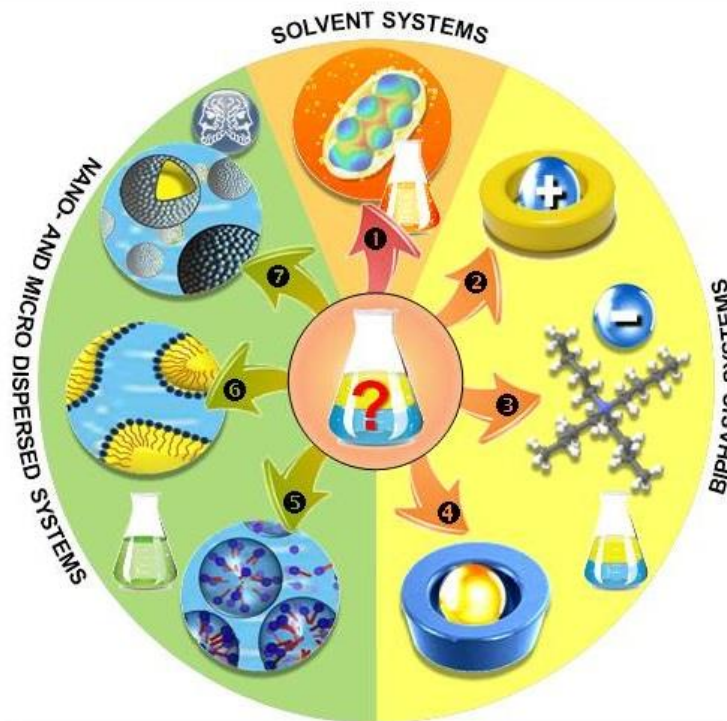
L'utilisation de nanoparticules de silice ayant une chaîne alkyle et un acide fort permet de stabiliser des émulsions. C'est ce que l'équipe de Clacens a mis en valeur avec une émulsion glycérol-dodécanol.<sup>[42]</sup> L'intérêt de cette approche qui sera détaillée plus loin dans ce manuscrit est de combiner les propriétés de Pickering des particules et la présence de sites catalytiques sur ces particules ; qui placent ces sites, de facto, à l'interface entre les deux réactifs. Les nanoparticules ayant des fonctions catalytiques peuvent être récupérées et réutilisées en fin de réaction. De plus l'émulsion limite la fabrication de coproduits. L'équipe de Resasco a utilisé cette méthode dans le raffinage de la biomasse dans des systèmes bi-phasiques eau-huile (Figure 17).<sup>[43]</sup>

Ces trois exemples nous montrent les cinq principaux intérêts d'utiliser les émulsions de Pickering :

- Limiter les coproduits et les déchets
- Absence de solvants
- Utilisation de catalyseurs spécifiques.
- Augmentation de la réactivité
- Récupération du catalyseur



1) Solvant 2) et 3) Catalyse par transfert de phase avec éthers couronne et sel d'onium 4) Catalyse par transfert de phase inverse avec cyclodextrin 5) Catalyse micellaire 6) Catalyse en microémulsion 7) Catalyse en émulsion de Pickering (PEC) : Catalyse assistée par émulsion de Pickering (PAC) + Catalyse à l'interface des émulsions de Pickering (PIC)



**Figure 17: Principales idées pour favoriser la catalyse en milieu biphasique<sup>[1]</sup>**

Il est évidemment compliqué de bénéficier de ces quatre avantages simultanément, spécialement pour les réactions faisant intervenir des réactifs issus de la biomasse. En effet, les réactifs biosourcés sont très rarement miscibles, leur réactivité est donc très faible.

En plus des systèmes « Micellar Interfacial Catalysis » (MIC), des exemples de systèmes « Surfactant Interfacial Catalysis » (SIC) sont apparus dans la littérature. En 2011, l'équipe de Jérôme a réalisé l'éthérification directe du glycérol avec une longue chaîne d'alcool ( $> C_6$ ) dans des conditions biphasiques. L'acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA) a été utilisé pour soutenir l'émulsion dans un milieu réactionnel permettant la formation de monododécyl glycéryl d'éther avec un rendement de 30%.<sup>[44]</sup>

Nous venons de voir que les systèmes catalysés utilisant des émulsions de Pickering sont intéressants, mais pas idéaux. Ils permettent certes d'augmenter l'interface entre les réactifs hydrophiles et hydrophobes à l'échelle nano ou micrométrique. Mais ces systèmes requièrent l'utilisation d'un tensioactif (généralement pétro source) ; de plus le produit et le catalyseur de la réaction sont tous les deux très compliqués à récupérer.<sup>[1], [45],[46]</sup>

Un système, permettant à la fois de créer une émulsion de Pickering et de catalyser la réaction à l'aide d'un catalyseur homogène, serait bien plus intéressant pour notre problématique. Nous verrons tout d'abord les émulsions de Pickering catalysées puis les émulsions de Pickering catalysées à l'interface.

## **II.5 Les émulsions de Pickering catalysées par un catalyseur homogène(PAC)**

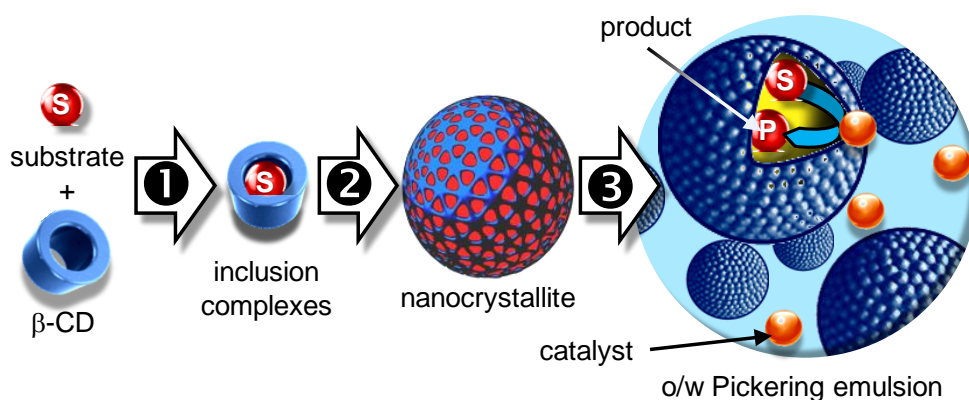
Les émulsions catalysées permettent d'éviter l'utilisation de solvants organiques pour faire réagir deux réactifs non miscibles. Ces émulsions sont également appelées PAC (« Pickering Assisted Catalysis »). Généralement les émulsions eau/huile et huile/eau sont stabilisées par des particules amphiphiles mélangées à des catalyseurs homogènes situés à l'interface. Cependant, des exemples de tensioactifs-catalyseurs ont mis en avant la catalyse à l'interface en utilisant des émulsions catalysées.<sup>[47]</sup> L'équipe de Kobayashi a été la première à utiliser des émulsions catalysées pour mettre en place des réactions sous catalyse acide en présence d'eau en utilisant des tensioactifs et des catalyseurs acides de Bronsted ou Lewis.<sup>[48]</sup>

En plus des tensioactifs, les nanoparticules amphiphiles peuvent aussi stabiliser les émulsions.<sup>[49]</sup> L'utilisation de particules colloïdales comme stabilisant donne des émulsions eau/huile et huile/eau avec des propriétés originales comparées aux émulsions stabilisées par tensioactifs.<sup>[50]</sup> Le PAC va combiner l'effet Pickering et l'effet catalytique en ajoutant un catalyseur homogène aux particules de Pickering.

Dans le cas de l'utilisation de cyclodextrine, le réactif va jouer le rôle de substrat et se placer dans les pores des particules de Pickering. Puis les particules vont complexer et former des nanocristaux. Une émulsion de Pickering, basée sur ces nanocristaux, va alors être créée. Le catalyseur homogène va à son tour pénétrer à l'intérieur des pores, où la réaction aura lieu. Le produit de la réaction sera ensuite libéré de la particule. C'est un exemple de PAC.

La cyclodextrine (CD) peut être utilisée comme émulsifiant à la place de tensioactif classique pour améliorer l'activité catalytique de la réaction. En effet, la présence d'une phase huile permet la formation d'un complexe huile/CD (Figure 18).<sup>[51],[52]</sup>

Ces solides sont partiellement mouillables à la fois par l'eau et par l'huile. Ils sont ainsi adsorbés à l'interface eau/huile créant une émulsion de Pickering et fournissent ainsi les conditions parfaites pour de la catalyse.<sup>[52]</sup> En 2013, l'équipe de Nardello-Rataj a découvert de potentielles applications catalytiques pour de telles émulsions (oxydation d'alcènes, d'alcools et de composés organosulfurés).<sup>[53]</sup> En combinant l'alcène ou l'alcool avec le catalyseur  $[\text{Na}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ , soluble dans l'eau, et l'oxydant  $\text{H}_2\text{O}_2$ , les émulsions se comportent comme un milieu réactionnel très efficace. Par exemple, la conversion du cyclooctène en époxyde est de 49%. Dans les mêmes conditions expérimentales, mais sans cyclodextrine, l'émulsion de Pickering ne peut se former. La conversion est alors inférieure à 1%. Cela est dû au contact interfacial entre l'alcène et le catalyseur.



**Figure 18: Réalisation de catalyse interfaciale en émulsion en présence de CD/Substrat: 1) formation de complexes d'inclusion, 2) formation de nanocrystallites, 3) formation d'émulsion de Pickering huile/eau basée sur les nanocrystallites<sup>[1]</sup>**

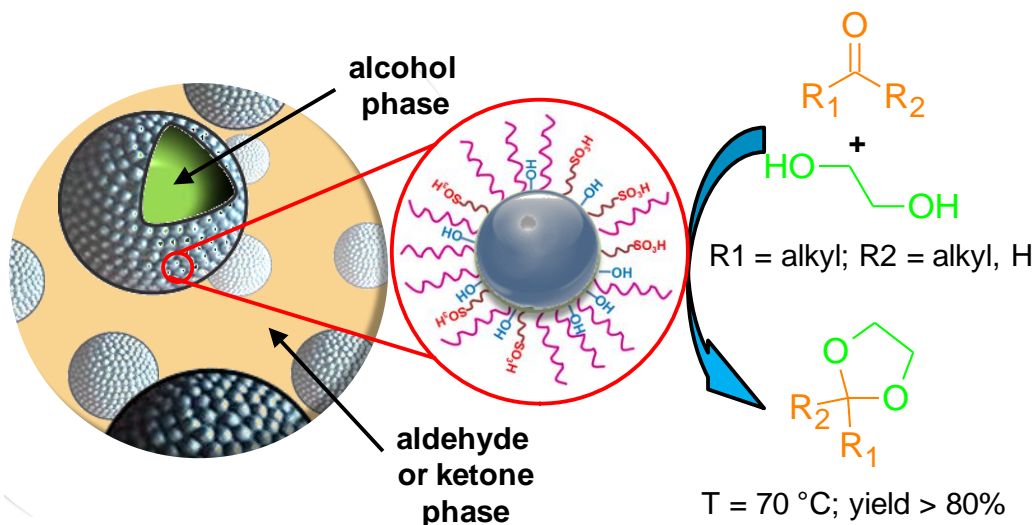
Nous venons de voir que le PAC combinait les émulsions de Pickering stabilisées par des nanoparticules et l'utilisation d'un catalyseur homogène. Mais il n'y a pas de lien intrinsèque entre les particules et les propriétés catalytiques.

L'évolution logique du PAC, consisterait à rajouter une fonction catalytique à des particules de Pickering. Cela permettrait d'augmenter la réactivité à l'interface. C'est le principe du PIC.

## **II.6 Les émulsions de Pickering catalysées à l'interface (PIC)**

Le PIC (Pickering Interfacial Catalysis) est une avancée du PAC. Le principe, comme pour le PAC, consiste à créer des émulsions à partir de nanoparticules. Ces particules solides peuvent former des émulsions de Pickering stables. Celles-ci sont faciles à séparer à la fin de la réaction et donc recyclables.

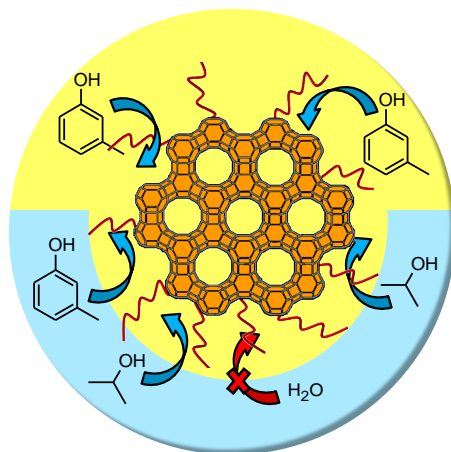
Créer une émulsion entre deux réactifs non miscibles est très intéressant, mais ne suffit pas à les faire réagir en ayant un bon rendement et une bonne sélectivité. Afin d'obtenir un meilleur rendement et une meilleure sélectivité, il est possible d'utiliser des particules sur lesquelles des fonctions catalytiques acides amphiphiles ont été greffées. Cette méthode permet de combiner l'avantage de l'émulsion et l'avantage du catalyseur. Cette méthode s'appelle le PIC : Pickering Interfacial Catalyst (Figure 19). Elle a un avenir très prometteur dans la « Phase-Selective Catalysis » (PSC). De plus, les particules étant amphiphile, elles se trouvent à l'interface, les sites catalytiques sont en contact avec les deux réactifs et facilitent la réaction de l'un avec l'autre.



**Figure 19: Emulsion de Pickering basée sur des nanoparticules de silices contenant des sites catalytiques: alkylsulfonés, des chaînes alkyles et des groupes silanols à la surface. L'ensemble permet de réaliser la catalyse acide de l'acétalisation d'aldéhydes gras en émulsion avec de l'éthylène glycol.<sup>[54]</sup>**

Le premier exemple de PIC que l'on peut trouver dans la littérature est de Resasco publié en 2010. Les auteurs ont décrit la synthèse de silices nanohybrides supportant du Pd. Ces nanoparticules sont très efficaces pour catalyser les réactifs biosourcés en formant des émulsions eau / huile.<sup>[43]</sup> Les coproduits hydrophiles sont facilement enlevés du milieu réactionnel, cela permet d'éviter de devoir utiliser une colonne à distiller ou tout autre moyen de séparation. En fin de réaction, les nanoparticules sont récupérées et peuvent ainsi être réutilisées.

Bien que les exemples catalyse acido-basique par des systèmes PIC soient peu courants dans la littérature, nous allons maintenant nous intéresser aux nanoparticules amphiphiles utilisées en catalyse acido-basique. L'équipe de Resasco s'est intéressée aux zéolites HY fonctionnalisées par des chaînes alkyles hydrophobes, greffées sur la surface externe par silylation. Les zéolites modifiées stabilisent la structure des zéolites et protègent les sites acides (Bronsted et Lewis) contre la désactivation. Cela donne au catalyseur une activité exceptionnelle, mais aussi permet au catalyseur d'être régénéré en fin de réaction et d'être ainsi réutilisable. L'équipe de Resasco y est parvenu lors de l'alkylation du m-cresol avec du 2-propanol. En effet, les zéolites modifiées ont permis une conversion en m-résorcinol de 35% en 5 h de réaction à 200°C. Tandis que les zéolites précédentes ne permettaient qu'une conversion de 10% (Figure 20).<sup>[55]</sup>



**Figure 20: Principe du PIC: émulsion basée sur des zéolites fonctionnalisées avec une chaîne alkyle hydrophobique pour améliorer la catalyse acide de l'alkylation du m-cresol en présence de 2-propanol<sup>[1]</sup>**

Plus récemment, l'équipe de Clacens a utilisé des particules de silice amphiphiles fonctionnalisées par des groupes acide propylsulfoné et des chaînes alkyles (octyl et octadécyl). Dans une première étude, ils ont amélioré l'acétalysation du dodécanal en présence d'éthylène glycol. Tout d'abord des nanoparticules amphiphiles de silice ont été préparées par coprécipitation avec une forte densité de chaînes alkyles ( $> 20$  groupes alkyles /  $\text{nm}^2$ ) et de groupes silanols ( $> 33$   $\text{SiOH} / \text{nm}^2$ ). L'efficacité de l'émulsion de Pickering alcool/aldéhyde créée a ainsi pu être démontrée (Figure 19). Il est intéressant de noter que la réaction évolue plus rapidement en présence de silices amphiphiles, l'équilibre de réaction est atteint au bout d'une demi-heure à  $60^\circ\text{C}$ . Tandis que la même réaction, dans les mêmes conditions, en présence d'acide paratoluenesulfoné (PTSA), à une concentration ayant le même nombre de site acide que la silice, nécessite 24 h pour atteindre le point d'équilibre. Cette différence d'activité est liée à la formation d'une émulsion stable entre l'éthylène glycol et l'aldéhyde (dodécanal). En effet cette émulsion favorise le contact entre les deux réactifs (Figure 21 et Figure 22).<sup>[54]</sup>

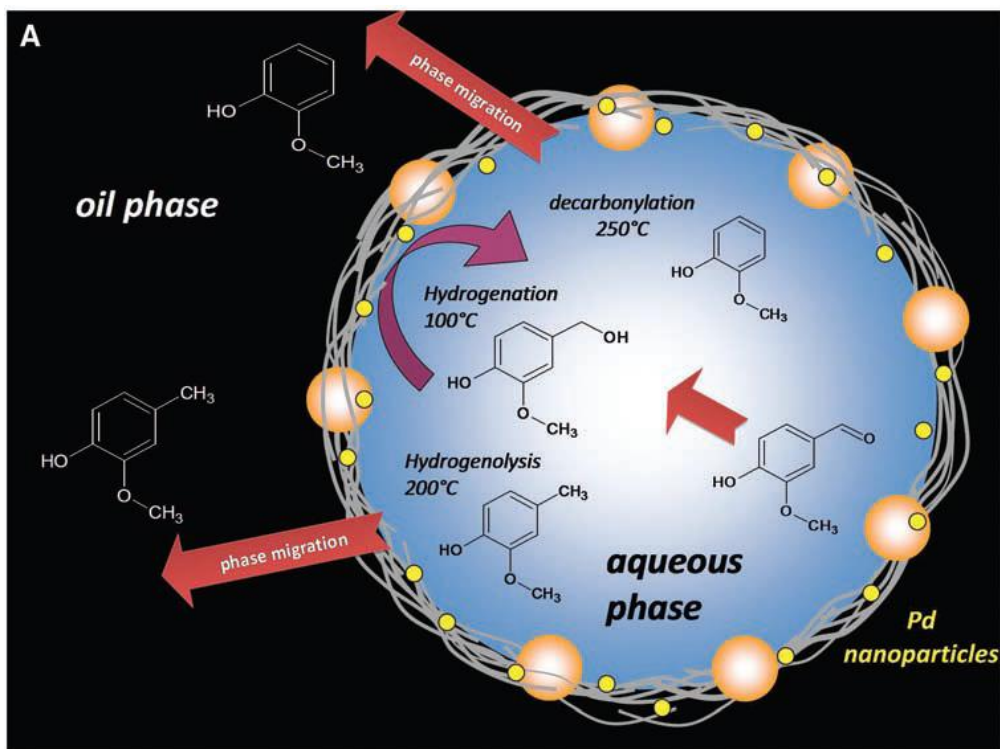
Dans une autre étude, la même équipe s'est intéressée à l'éthérification du glycérol en présence de dodécanol et sans solvant. Dans ce cas, de l'aerosil 200<sup>®</sup> (silice non poreuse) a été fonctionnalisée par des groupes acide propylsulfoné et des chaînes alkyles, pour former des nanoparticules fonctionnalisées. Ces particules vont stabiliser les émulsions de Pickering glycérol / dodécanol, y compris à haute température. Ces nanoparticules de silice peuvent activer

la réaction, à 150°C, en se plaçant à l'interface des deux réactifs. L'activité catalytique de ces nanoparticules est 30 fois supérieure à celle du PTSA seul ou du PTSA en présence de silice fonctionnalisée par des groupes propyles.<sup>[42]</sup>

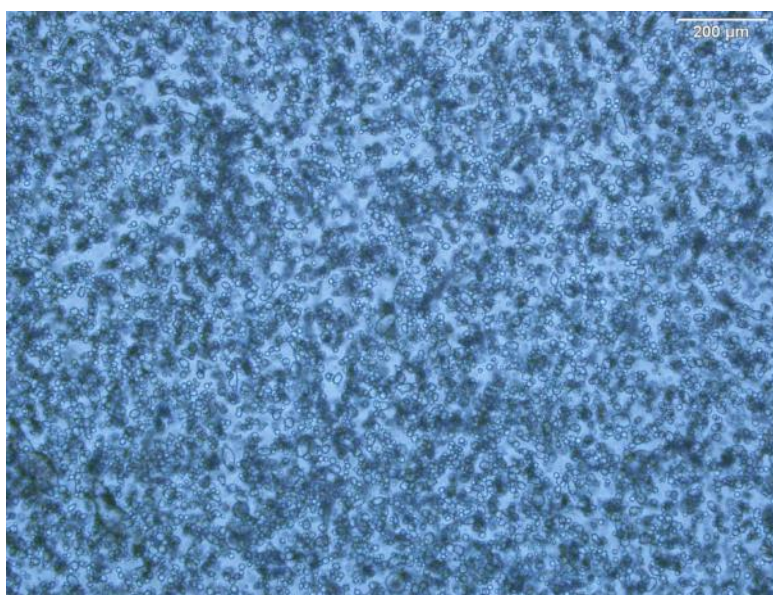
En 2011, l'équipe de Guo a travaillé sur des matériaux mésoporeux fonctionnalisés par des zircons sulfatés avec des phényles et éthyles organosilanes. Ces matériaux sont préparés en une étape par cocondensation. Le P123 est utilisé comme agent structurant. Ces matériaux ont montré une très forte activité catalytique et stabilité lors de la transestérification de triglycéride pur (tripalmitin) comme de l'huile vierge (*Eruca sativa*) en présence de méthanol à 65°C sous pression atmosphérique. Il est à noter que ces matériaux montrent une très forte activité catalytique malgré l'absence de chaîne alkyle. Cette forte activité catalytique est due à l'acidité de Bronsted des particules combinée à la formation d'émulsion de Pickering.<sup>[56]</sup>

L'équipe de Khalafi-Nezhad a récemment préparé des catalyseurs tensioactifs-acide de Lewis par greffage de Nano-TiO<sub>2</sub> sur de la silice greffée par du dodecylsulfate. Le catalyseur a été utilisé avec succès pour la synthèse de dérivés de la coumarine par condensation de Pechmann dans l'eau avec un bon rendement. Les auteurs ont montré que la formation de gouttelettes d'eau stabilisées par le catalyseur amphiphile était la clef pour obtenir une bonne surface de contact entre les deux réactifs.<sup>[57]</sup>





**Figure 21:** réaction ayant lieu à l'interface eau/huile dans une émulsion solide stabilisée. En fonction de la température de réaction, les réactions prédominantes sont l'hydrogénation, l'hydrolyse ou la décarbonylation. En fonction des solubilités relatives, les produits restent soit dans la phase aqueuse soit migrent dans la phase organique.<sup>[43]</sup>



**Figure 22:** Image microscopique d'émulsion d'aldéhyde en présence d'éthylène glycol



Les avantages de l'effet Pickering par rapport à un catalyseur classique ou un tensioactif classique sont multiples :

- Le catalyseur est plus facile à enlever à la fin de la réaction que le tensioactif : le catalyseur est enlevé par centrifugation ou filtration
- Des fonctions catalytiques peuvent être greffées à la surface du solide
- Le solide permet de stabiliser le milieu en créant l'émulsion de Pickering

Lors de l'utilisation d'un tensio-actif ; l'émulsion finit par se déstabiliser, tandis que l'utilisation d'un système Pickering permet de stabiliser cette émulsion.

Après avoir défini le principe du Pickering, nous allons maintenant nous intéresser aux matériaux ayant servi à cette étude.

## II.7 Les matériaux poreux

Nous avons vu que l'effet PIC était très intéressant pour notre problématique. La réaction se faisant à l'interface des deux réactifs non miscibles, plus la surface de contact sera grande et plus l'effet catalytique sera grand. Dans le cas du PIC, la réaction se fait à la surface des particules de Pickering, où sont greffées les fonctions catalytiques. Ainsi des particules ayant une grande surface spécifique, pourront recevoir plus de fonctions catalytiques.

Cependant la surface des particules non poreuses est directement liée à la taille de celles-ci, on ne peut donc contrôler la surface des particules que par la taille de celles-ci. C'est pourquoi nous nous sommes interrogés sur l'opportunité de découpler les paramètres tailles et surface des particules. Les matériaux poreux présentent l'intérêt d'avoir une surface interne et une surface externe, ainsi la surface spécifique n'est plus liée à la taille des particules. C'est pourquoi nous avons voulu vérifier si le système poreux était exploitable pour le PIC.

Les solides poreux sont étudiés depuis le début du XVIII<sup>ème</sup> siècle. En 1756, Le minéralogiste suédois Cronstedt remarqua que les solides poreux se déshydrataient lorsqu'ils étaient chauffés. Il les baptisa « zéolithes », du grec *zeô* (bouillir) et *lithos* (pierre).<sup>[58]</sup>

A partir de 1940, suites aux travaux de R. M. Barrer, des chimistes ont commencé à s'intéresser aux zéolithes.<sup>[59],[60]</sup> Il s'agit d'aluminosilicates ayant une structure tétraédrique dont le centre est un atome de silicium ou d'aluminium et les sommets des atomes d'oxygènes. Les sommets sont reliés entre eux créant une maille cristalline qui forme des pores et des canaux d'un diamètre pouvant varier de 0.4 à 1.3 nm selon la structure. La distribution de la taille des pores étant très homogène, cela permet de les utiliser comme tamis moléculaire. Enfin les aluminosilicates contenant des sites acides, en font des catalyseurs potentiels pour de nombreuses réactions chimiques.<sup>[61],[62]</sup> La taille des pores des zéolithes pouvant être modifiée, cela permet d'adapter le tamisage des zéolites aux molécules visées.

En 1969, les équipes de Beecher, Dimitrov et Lanewala ont montré l'activité et la sélectivité de ces matériaux pour l'isomérisation des hydrocarbures, il y a donc un grand intérêt industriel dans le raffinage et la pétrochimie (séparation des xylènes).<sup>[63],[64],[65],[66]</sup>

Grâce aux forts potentiels de ces matériaux dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption, de la chromatographie et du stockage de gaz, de nombreux projets de recherches ont vu le jour dans ce domaine. Face au nombre croissant de nouveaux matériaux, l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) a défini les normes appliquées aux solides poreux.<sup>[67],[68]</sup>

Les matériaux poreux sont dénommés selon leur taille de pores : d'après la classification I.U.P.A.C., on parlera d'un matériau microporeux lorsque le diamètre des pores est inférieur à 2 nm, mésoporeux pour un diamètre compris entre 2 et 50 nm, et enfin macroporeux pour un diamètre supérieur à 50 nm. Néanmoins, le terme de « nanoporosité » est de plus en plus utilisé pour décrire l'ensemble des matériaux poreux. L'existence et la nature de la porosité conditionnent les domaines d'application des solides, par exemple en adsorption, tamisage ou bien en catalyse. Cette porosité permet de développer une sélection des molécules ayant accès à la surface. Il est possible d'utiliser des solides poreux pour effectuer de la catalyse sélective. Par exemple des petites molécules ou des molécules linéaires auront accès aux pores. Tandis que des molécules plus encombrées ne pourront pas y avoir accès.

Cependant les zéolites présentent de nombreux inconvénients par rapport aux matériaux mésoporeux. Tout d'abord leur petite taille en fait des cibles difficiles pour le greffage, car les zéolites ont de faibles surfaces externes et de faibles diamètres de pores, la surface interne est

donc très difficile d'accès. En effet, le type et la stabilité des émulsions dépend fortement des nanoparticules et de leur recouvrement.<sup>[42]</sup> Des nanoparticules ayant une structure de pores bien définie, une morphologie uniforme et une taille de particules contrôlable permettront de créer des émulsions stables.<sup>[69]</sup> De plus une fonctionnalisation appropriée permettra de combiner des propriétés catalytiques et tensioactives pour obtenir l'effet PIC.<sup>[54]</sup> Contrairement aux zéolites qui favorisent l'isolement des métaux cationiques sur des sites spécifiques, les matériaux mésoporeux offrent une grande variété de sites disponibles pour des composés isolés, des amas ou encore des oxydes volumineux.<sup>[70]</sup> En effet, ces solides sont robustes avec une grande surface spécifique ( $600-1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et une faible répartition de la taille des pores (le diamètre des pores peut être compris entre 3 et 10 nm). De plus, leur surface étant généralement constituée de groupes silanol (Si-OH), ils présentent l'intérêt d'être facilement fonctionnalisable par greffage de fonction organique sur les silanols de surface.<sup>[71]</sup>

Les matériaux mésoporeux étant les plus intéressants de la famille des matériaux poreux, nous allons maintenant nous intéresser aux solides mésoporeux.

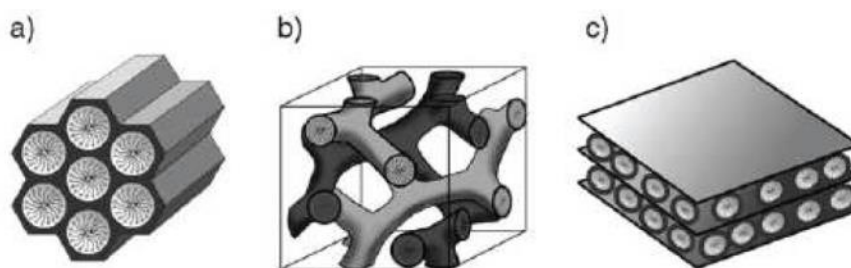
## II.8 Les matériaux mésoporeux

En 1971, la première synthèse de matériaux mésoporeux est décrite dans le brevet de Chiola.<sup>[72]</sup> Les propriétés de ces nouveaux matériaux n'ont pas pu être remarquées tout de suite à cause du manque d'analyses. A partir de 1990, Kuroda et son équipe synthétisent de nouveaux matériaux mésoporeux à partir de Kanémite (Argile possédant des couches de silices lamellaires).<sup>[73]</sup>,<sup>[74]</sup> L'organisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées est obtenue par l'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives (molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement).

En 1992, la société Mobil Oil a mis au point un nouveau procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux.<sup>[75],[76]</sup> Ces matériaux mésoporeux ayant de nombreuses applications potentielles, ils sont devenus un domaine de recherche très actif.

6 ans plus tard dans l'université californienne Santa Barbara, l'équipe de Stucky a mis au point la synthèse d'une autre silice mésoporeuse, mais celle-ci avait des pores plus grands que ceux de la MCM41. Cette silice fut appelée Santa Barbara Amorphous type material ou SBA-15.<sup>[77]</sup>

Nous nous sommes intéressés aux matériaux appartenant à la famille d'aluminosilicates mésoporeux M41S synthétisés par l'équipe de Beck. La modification des conditions de synthèse permet de faire varier la composition chimique, le diamètre des pores (entre 2 et 10 nm) ainsi que l'organisation spatiale des matériaux<sup>[78]</sup>. Cette famille comporte les matériaux de type MCM-41 (Mobil Composition of Matter), de structure cristallographique 2D hexagonale, ressemblant à des nids d'abeilles (groupe  $p6mm$ ). Des matériaux de type MCM-48 possèdent une structure 3D cubique avec des canaux qui s'enchevêtrent ( $Ia3d$ ). Enfin les matériaux de type MCM-50 se présentant sous forme lamellaire, dont la structure ressemble aux membranes cellulaires ( $p2$ ). Les structures de ces matériaux sont représentées à la Figure 23.



**Figure 23: Structures de matériaux mésoporeux M41S : a) MCM-41 (2D hexagonal,  $P6mm$ ), b) MCM-48 (cubique,  $Ia3d$ ) et c) MCM-50 (lamellaire,  $P2$ )<sup>[79]</sup>**

Les matériaux de type MCM-41 présentent une stabilité thermique et hydrothermique élevée (supérieures à celle de la MCM-50). De plus, la structure hexagonale 2D de la MCM-41 lui confère des sites d'une grande accessibilité. Enfin, la phase cristal-liquide étant prédominante, la synthèse de la MCM-41 a une bonne reproductibilité. La SBA-15 est plus stable que la MCM-41, elle aurait donc pu convenir à première vue. Mais la densité de surface des silanols de la MCM-41 est plus importante que celle de la SBA-15. Or nous avons vu que pour bien fonctionnaliser notre silice, il nous fallait un solide ayant une importante densité de silanols. C'est pourquoi lors de cette étude, nous avons essentiellement travaillé sur de la MCM41.

Lors de cette étude, la MCM-41 a été préparée par micro-onde. Nous allons maintenant nous intéresser à la synthèse micro-onde.

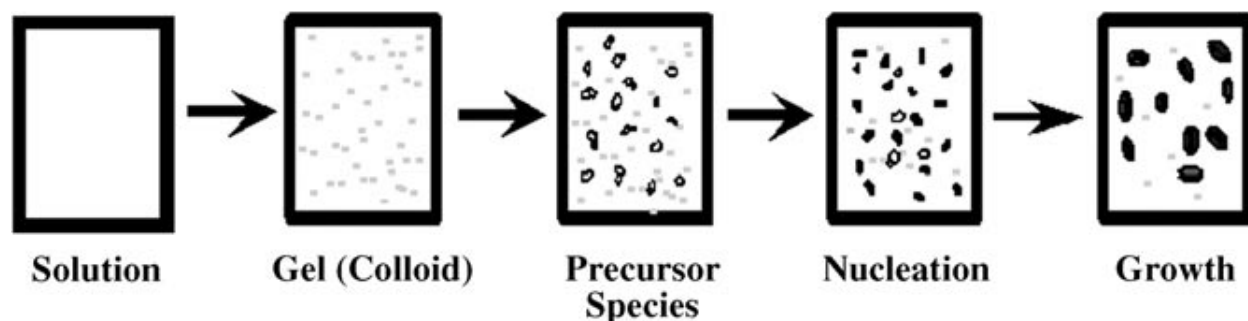
## II.9 Synthèse micro-onde

La synthèse micro-onde a beaucoup été utilisée ces dernières années dans de nombreuses réactions chimiques. Ce nouveau type de réaction favorise la sélectivité et/ou la cinétique. De la synthèse organique à la polymérisation en passant par la chimie inorganique. De nombreux procédés ont utilisé les micro-ondes. En augmentant rendements, sélectivités et cinétiques, les rayonnements micro-ondes ont démontré leur impact écologique cher à la chimie verte.<sup>[80]</sup> Il est donc souhaitable de s'intéresser à cette nouvelle technique pour en tirer un bénéfice maximum.

En 1996, Stuerger et Gaillard ont travaillé sur « l'effet micro-onde ». Leurs études ont montré que l'énergie micro-onde n'était pas suffisante pour casser les liaisons covalentes, mais leurs adsorptions provoquent un moment dipolaire. Ceux-ci sont responsables de transformations de l'énergie électromagnétique en chaleur.<sup>[81]</sup>

Devant les grands avantages que semble avoir les micro-ondes, il nous a semblé très intéressant d'utiliser un dispositif de chauffage par micro-ondes pour de la synthèse inorganique de nos catalyseurs.

A l'exception d'une réduction de temps de synthèse, la synthèse micro-onde permet une répartition plus homogène des cristaux de zéolites synthétisés en termes de taille comme de forme.<sup>[82]</sup> A partir de là, deux options émergent : soit les ondes électromagnétiques favorisent une rapide nucléation des cristaux, ou alors le développement de ce procédé est plus uniforme avec cette méthode de chauffage particulière. En 2006, Tompsett et Conner ont proposé un mécanisme de formations de ces cristaux par irradiation (Figure 24).<sup>[83]</sup>



**Figure 24: Mécanisme de formation d'une zéolite par synthèse micro-onde<sup>[83]</sup>**

Les gels initiaux se transforment en une structure d'assemblage d'anneaux, formant ainsi la première structure cellulaire. La nucléation de telles cellules crée de petits cristaux de zéolites. Puis vient l'étape de croissance : assemblage des cristaux. Il est également possible qu'une redissolution partielle des cristaux déjà formés ait lieu lors de l'assemblage des cristaux.

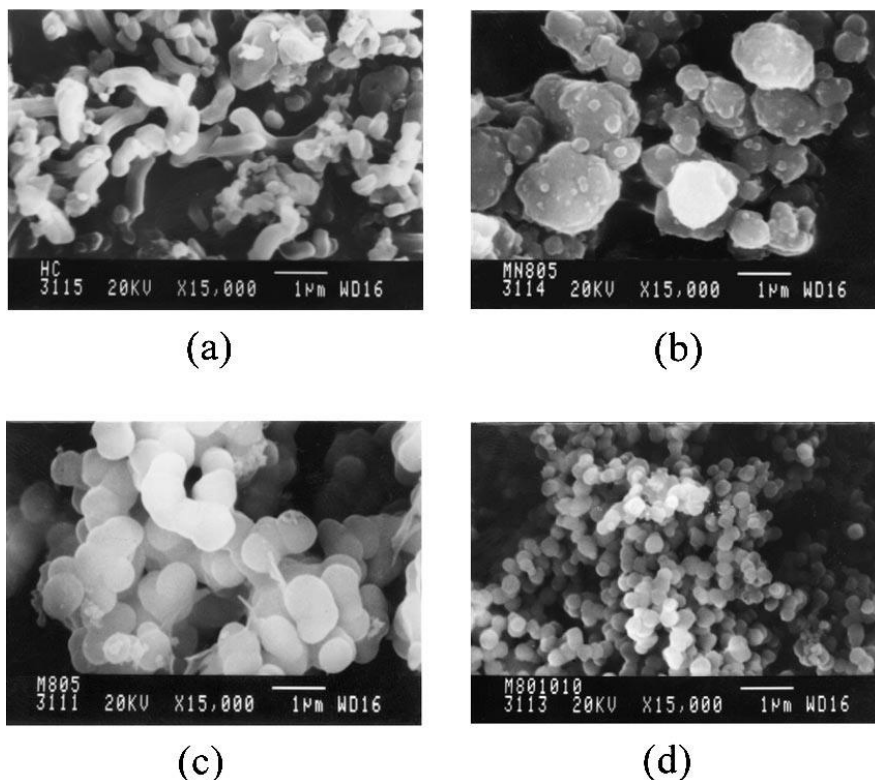
Cette synthèse micro-onde a plusieurs impacts :

- Augmentation de la montée en température de la solution.
- Meilleure homogénéité de la solution.
- Perturbation des interactions entre deux espèces.
- Augmentation de la dissolution du précurseur.
- Déclenchement de réactions spécifiques par absorption des ondes micro-onde.

Le développement de four micro-onde pour la synthèse chimique a nécessité des études sur les effets de chauffage de cette méthode de chauffage particulière. Le premier micro-onde utilisé pour la synthèse de silices mésoporeuses a été décrit par Bein et Wu en 1996. Il s'agit d'une synthèse de MCM41.<sup>[84]</sup> Le temps de synthèse a baissé d'un autre ordre, il était de 2 jours à 150°C dans un four traditionnel, il est maintenant de 80 min au micro-onde toujours à 150°C. Au fil des années, différents types de silices ont été synthétisés en utilisant un micro-onde. 2 ans après ce premier essai, le temps de synthèse a été réduit à moins d'une heure et la température est descendue à 100-120°C.<sup>[85]</sup> En 1998, l'équipe de Kim a testé l'addition d'éthylène glycol à la réaction. Cet ajout a amélioré la cristallinité et l'homogénéité des cristaux de silice.<sup>[86]</sup> Cette amélioration est due à un facteur de dispersion de l'éthylène glycol supérieur à celui de l'eau. Le

transfert d'énergie est ainsi plus efficace, menant à une nucléation et polymérisation plus rapide et plus homogène. (Figure 25)

Les silices mésoporeuses hexagonales sont produites en moins de 10 min en utilisant un micro-onde rapide avec contrôle hydrothermal. Généralement un batch de 10 g peut être préparé en une fois dans un micro-onde commercial pour analyse. Cette synthèse, se faisant à base d'une solution aqueuse de silice colloïdale, au lieu d'alkoxide silicon comme source de silice, permet d'éviter les coproduits tel que des alcools. En comparant avec un chauffage classique, on constate que le chauffage micro-onde ne permet pas l'agrandissement des pores ni l'épaississement des murs. Le chauffage rapide à 190°C montre que la matière n'a pas le temps de se transférer et de se développer. Un chauffage en autoclave supérieur à 150°C permet une meilleure stabilité. Une montée en température rapide et une température finale supérieure à 180°C sont nécessaires pour avoir un volume et une taille de pores aussi importants que par chauffage traditionnel. Cela permet d'éviter une détérioration due à l'expansion thermique des micelles. Ce mécanisme en deux temps crée un système polyanionique auto-assemblé, les charges négatives attirent le tensioactif.<sup>[86-87]</sup>



**Figure 25: Image de MCM41 obtenue au SEM chauffage classique (a), au micro-onde avec addition de d'éthylène glycol: EG/H<sub>2</sub>O=0 (b), EG/H<sub>2</sub>O=0.02, EG/H<sub>2</sub>O=0.04 (d)<sup>[86]</sup>**

Les synthèses de SBA-15 par micro-onde ont été décrites à partir des années 2000. L'équipe de Kormarni a effectué différents tests à 100°C pendant 15 à 120 min.<sup>[88]</sup> Deux ans plus tard, de la MCM-48 a été synthétisée avec succès au micro-onde. Dans tous les cas, une meilleure cristallisation, plus rapide, plus homogène et avec de meilleurs rendements a été observée lorsque la synthèse était effectuée au micro-onde.

Lors de la synthèse des catalyseurs, il est indispensable de contrôler chaque étape et de vérifier que le résultat correspond bien aux attentes et que les résultats de différentes méthodes se recoupent bien.

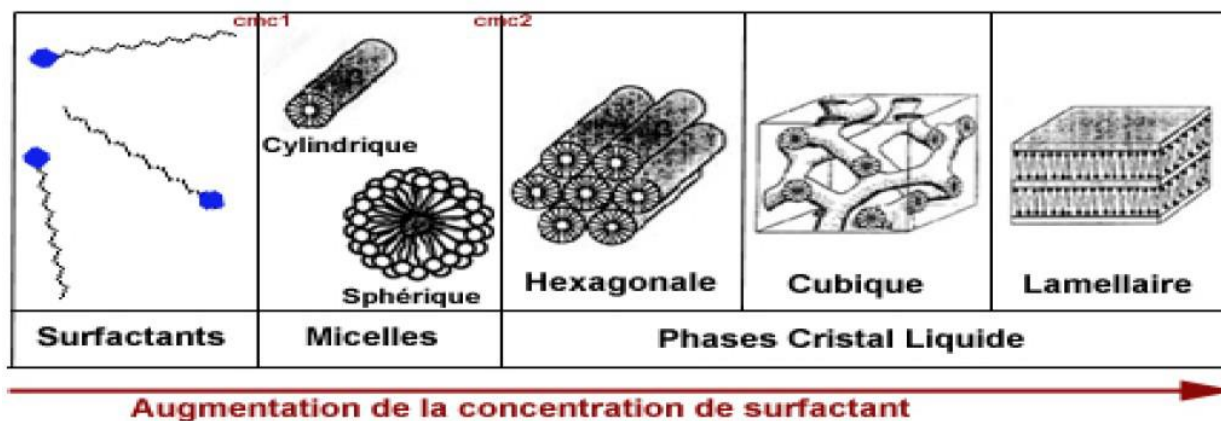
Nous allons maintenant étudier la synthèse de la silice MCM-41.



## II.10 Synthèse de la MCM-41

La synthèse des matériaux mésoporeux dépend de la capacité des molécules tensioactives à former des micelles en solution aqueuse. Comme nous l'avons vu précédemment, les tensioactifs sont de longues chaînes carbonées (hydrophobes) possédant une tête chargée positivement associée à un contre-ion, généralement un halogénure. Lorsque la concentration en tensioactif dépasse la CMC (Concentration Micellaire Critique), il y a alors formation de structures supramoléculaires par auto-assemblage (Figure 26). Cet assemblage correspond à un minimum d'énergie. Il existe deux types de CMC :

- CMC 1 : concentration à laquelle se forment des micelles sphériques ou cylindriques
- CMC 2 : concentration à laquelle les micelles sphériques se réorganisent en amas de micelles, nommés cristaux liquides.



**Figure 26: formation des micelles en fonction de la concentration en tensioactif<sup>[89]</sup>**

La nature du tensioactif ainsi que la température modifient la CMC<sup>[90]</sup>. La CMC est déterminée par l'équilibre de quatre forces :

- Les interactions entre les chaînes carbonées et les molécules d'eau
- Les interactions entre les chaînes carbonées
- La répulsion coulombienne entre les têtes du tensioactif chargé positivement
- La solvation (principalement celle des têtes polaires et des contre ions)

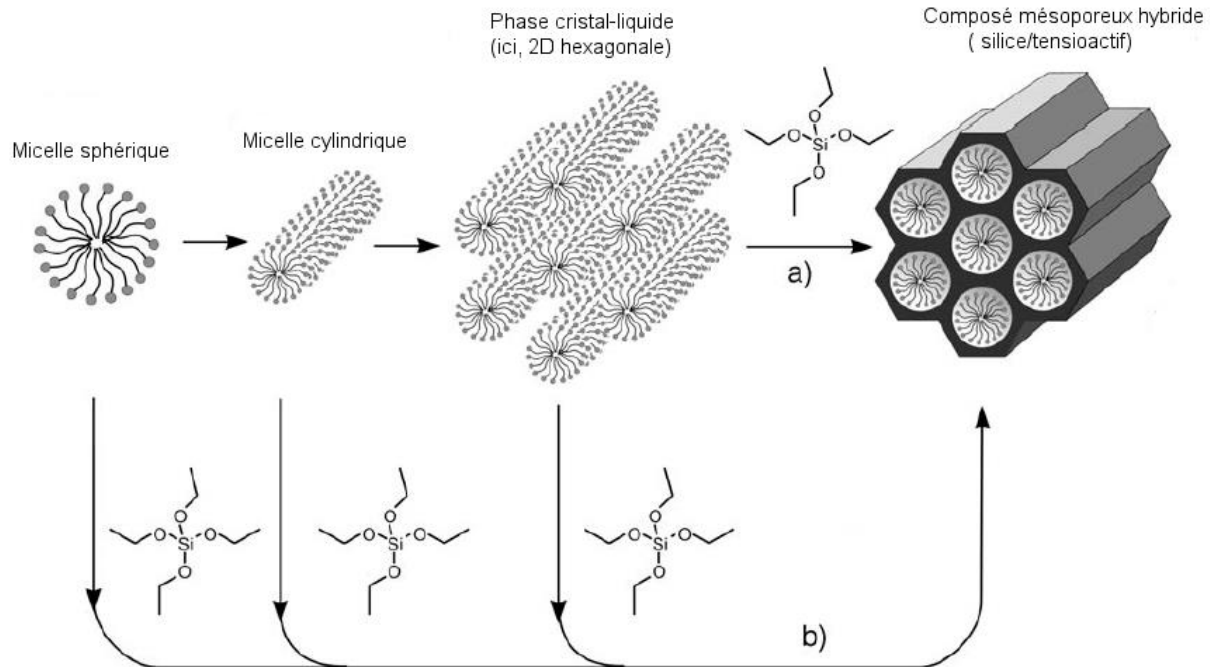
Nous allons maintenant nous intéresser aux différents mécanismes de formation de la MCM-41.

### **1) Le mécanisme de formation de la MCM-41**

Les deux premiers mécanismes de synthèse de la MCM-41 ont été proposés par la Mobil Oil Compagny (Figure 27).<sup>[75-76]</sup>

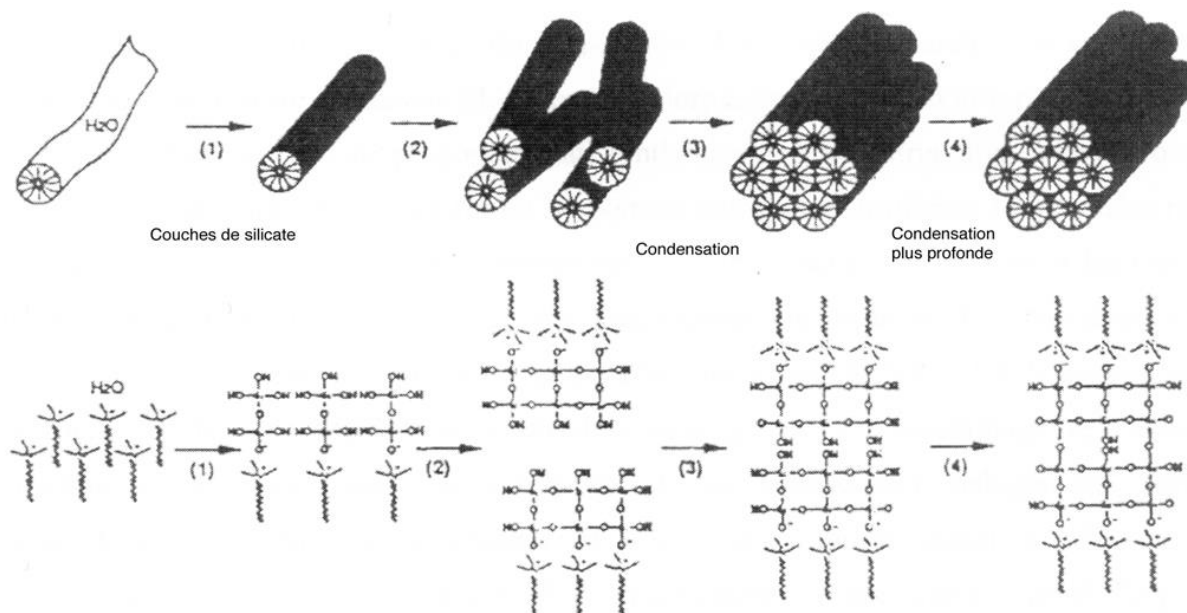
Le TLCT (True Liquid Crystal Template) est le premier mécanisme. Il s'agit d'une association de molécules de tensioactifs sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice. La concentration en tensioactif doit être supérieure à la CMC. De vrais cristaux liquides se forment en dehors de toute présence de précurseur inorganique. Puis les anions silicates ou aluminates (en milieu basique alcalin) interagissent avec les têtes cationiques des agents tensioactifs. Ils s'organisent ensuite autour de cristaux liquide formant un polymère inorganique par condensation. Le tensioactif agit comme un gabarit moléculaire.<sup>[91]</sup>

Tandis que le deuxième mécanisme se fait à des concentrations en tensioactif plus faible. Il s'agit d'une autoassociation des molécules de tensioactifs et de précurseur siliciques, permettant la formation de phases hexagonales, cubiques ou lamellaires.



**Figure 27: mécanisme de formation des matériaux mésoporeux: a) mécanisme phase cristal liquide (TLCT), b) mécanisme coopératif<sup>[92]</sup>**

L'équipe de Davis a proposé un autre mécanisme (Figure 28). Dans un premier temps, des micelles cylindriques se forment, puis interagissent avec des oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelques couches de silicates autour des micelles. Les micelles se rapprochent sous l'effet de la température. Les silicates se condensent, aboutissant progressivement, par exemple, à une structure de cristal liquide hexagonale. Les structures sont plus stables lorsque les durées et les températures de synthèse sont élevées.<sup>[93],[94]</sup>



**Figure 28: Mécanisme de formation de la MCM-41 proposé par Davis<sup>[93-95]</sup>**

L'équipe de Chmelka a proposé un mécanisme d'autoassociation des précurseurs de silice et des molécules de tensioactifs au cours duquel une phase lamellaire apparaît, puis se transforme progressivement en une phase hexagonale.<sup>[96]</sup>

Les processus mis en jeu lors de cette transformation sont :

- Multiples liens entre les oligomères de silicate et les têtes cationiques des agents tensioactifs
- Polymérisation préférentielle à l'interface silicate/tensioactif
- Similarité des densités de charges du tensioactif et des silicates

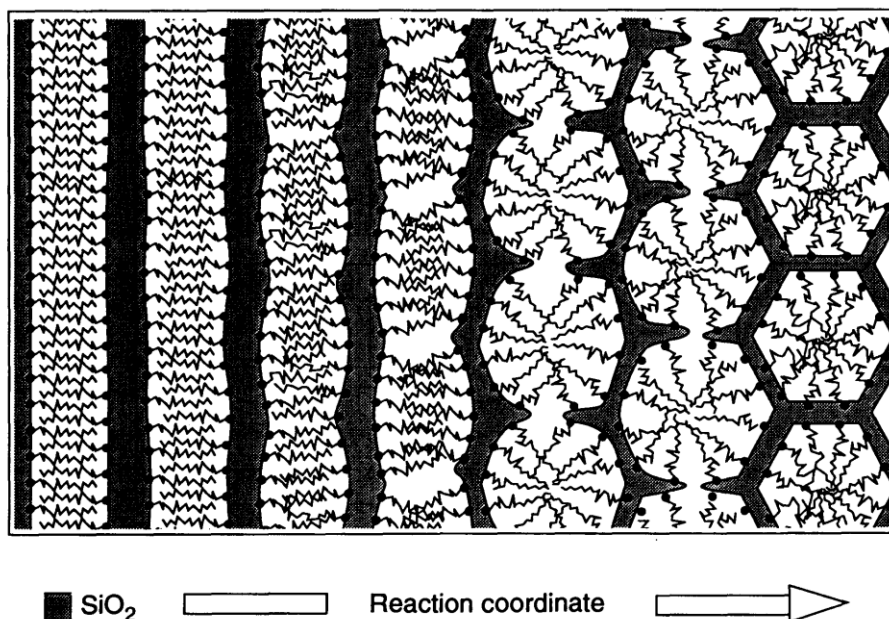


Figure 29: Mécanisme de formation de la MCM-41 proposé par Chmelka. Sur la gauche, de petits oligomères de silice, ayant une forte densité de charges, agissent comme des ligands multidentates permettant une configuration lamellaire. Lors de la polymérisation, la densité de charges diminue et la taille des polyanions de silice augmente, pour obtenir une structure hexagonale.<sup>[96]</sup>

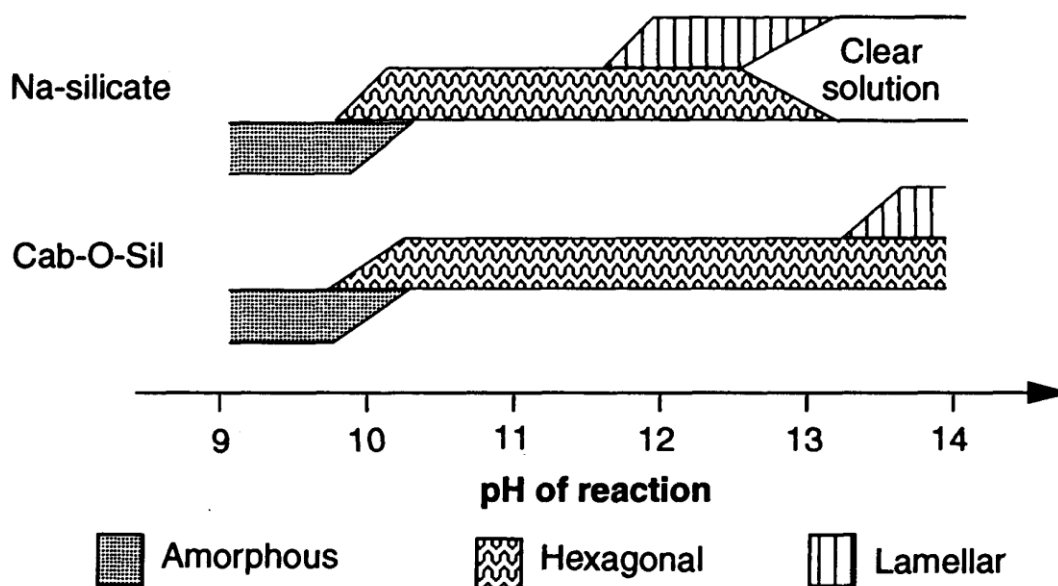


Figure 30: Formation des mésophase de silicate en fonction du pH et de la source de silice (Cab-O-Sil ou Na-Silicate)<sup>[96]</sup>

Ying, Mehnert et Wong ont recensé les différents mécanismes proposés jusqu'en 1999 dans leur revue : *Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials*.<sup>[97]</sup>

L'équipe de Zhang a étudié le mécanisme de formation des MCM-41 en utilisant des sondes in situ par RPE.<sup>[98]</sup> Tandis que l'équipe de Frash l'a étudié par fluorométrie.<sup>[99]</sup> Le mécanisme commence par la formation de micelles cationiques en interaction avec leurs contre-ions généralement bromure. La silice basique est ajoutée, il y a alors des échanges entre les contre ions et les ions hydroxydes ou les silicates. De petits polymères de silice se forment et interagissent avec des agents tensioactifs libres. Au fur et à mesure de leur croissance, les polymères interagissent de plus en plus facilement avec le tensioactif. Les micelles augmentant, les polymères peuvent former des agrégats. Lorsque le système atteint une taille suffisante et devient globalement neutre alors il précipite.<sup>[100]</sup>

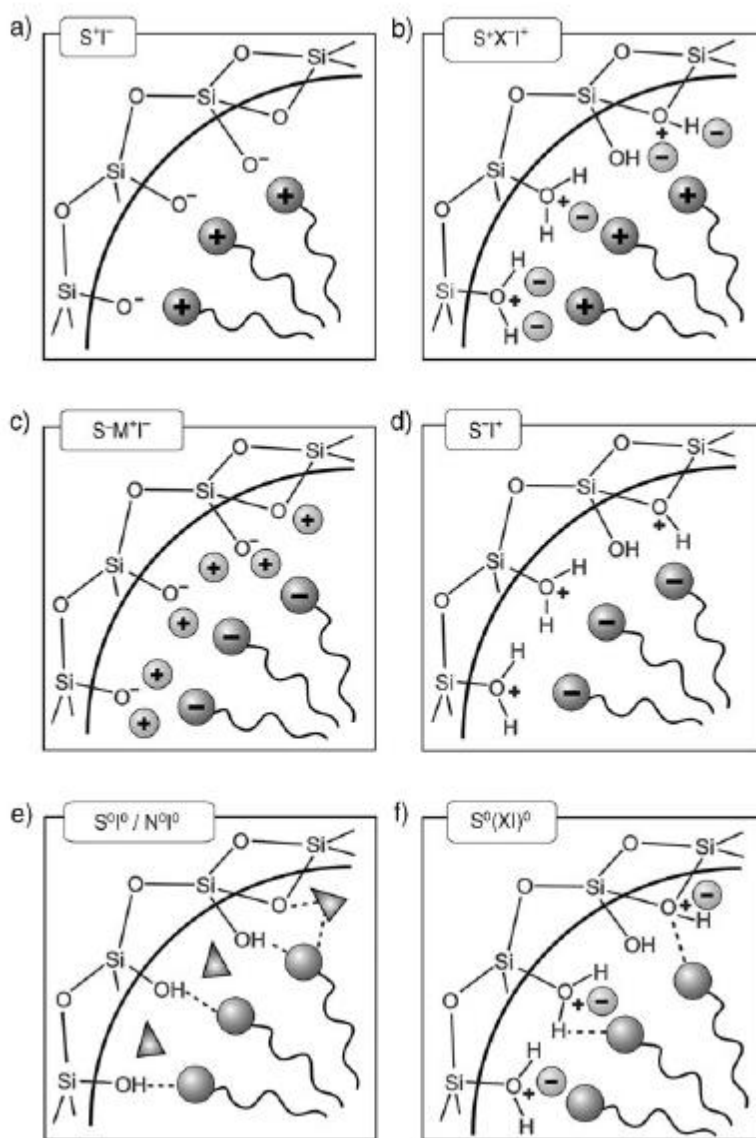
Après avoir étudié les mécanismes de formation de la MCM-41, regardons de plus près les interactions de surface.

## 2) Les interactions à la surface de la MCM-41

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le gabarit et le précurseur inorganique de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases. Les matériaux ainsi obtenus diffèrent selon la nature du tensioactif. En particulier si les molécules de tensioactifs sont chargées. Les interactions entre le tensioactif ou agent structurant (noté S) et le silanol de surface ou polymère inorganique (notés I) seront de type électrostatique dans le cas d'une molécule de tensioactif chargée (Figure 31).

L'équipe de Stucky a étudié la réaction dans différents milieux. En milieu basique, les précurseurs de silices sont anioniques et l'agent structurant est un cation ammonium quaternaire. L'interaction se modélise alors en  $S^+I^-$ . En milieu acide, *ie.* en dessous du point isoélectrique des silanols Si-OH ( $pH \approx 2$ ), ceux-ci sont chargés positivement. Un anion médiateur  $X^-$ , de type halogénure, est nécessaire. L'interaction se modélise alors en  $S^+X^-I^+$ . Il est possible de travailler en milieu basique lorsque les tensioactifs employés sont chargés négativement (tensioactif phosphates d'alkyles par exemple), mais un contre ion  $M^+$  doit intervenir pour assurer l'interaction (voie  $S^-M^+I$ ). Tandis qu'en milieu acide, aucun ion médiateur n'est nécessaire (voie  $ST^+$ ).<sup>[89]</sup> (Figure 31)

Des interactions via liaisons hydrogène sont également possibles. C'est le cas lorsque des tensioactifs non ioniques sont utilisés ( $S^0$  : amine à longue chaîne ou  $N^0$  : polyéthylène glycol) et que les précurseurs sont non chargés (voie  $S^0I^0$  et  $N^0I^0$ ) ou que des paires d'ions sont présentes (voie  $S^0(XI)^0$ ).<sup>[89]</sup> (Figure 31)



**Figure 31: interaction entre les molécules de tensioactif et silanols de surface; a), b) cas du tensioactif cationique; c), d) anionique; e) neutre ou non ionique - HMS et MSU et f) neutre - SBA-15<sup>[92]</sup>**

Deux classes de matériaux, basés sur des interactions non ioniques, ont été développées par l'équipe de Tanev. Des tensioactifs neutres, tels que des amines primaires, ont été utilisés pour les silices HMS (Hexagonal Mesoporous Silica). Des polyéthylènes glycol ont été utilisés pour les MSU (Michigan State University).<sup>[101]</sup> La MSU a un système poreux ayant l'apparence de « trous de vers ». Tandis que la MCM41 a une structure hexagonale 2D.<sup>[102], [103]</sup> Les HMS et MSU ont des surfaces spécifiques et des volumes poreux comparables. Mais la distribution de la taille des pores diffère. L'interaction entre le réseau inorganique et les tensioactifs est basée sur les liaisons hydrogènes. L'extraction du tensioactif de la MCM-41 est donc plus facile. C'est très intéressant, tant d'un point de vue économique qu'écologique. En effet, 90% des molécules peuvent être récupérées par simple lavage à l'éthanol<sup>[101]</sup> ou à l'eau acidifiée.<sup>[104]</sup>

### **3) Modification de la morphologie des mésoporeux**

Les matériaux mésoporeux ont la possibilité d'être modifiés afin de faire varier leurs propriétés. Ainsi la stabilité thermique des MCM-41 dépend de l'épaisseur des murs et du degré de condensation de la silice.<sup>[105],[106],[107],[108]</sup>

Il est également possible de faire varier la balance hydrophile/lipophile des MCM-41. Une de ces méthodes consiste à époxyder des alcènes, en utilisant des matériaux contenant du titane comme catalyseur. Dans le cas présent, les titanosilicates mésostructurés silylés sont hydrophobes et lorsqu'un peroxyde organique est utilisé comme oxydant, l'activité constatée augmente considérablement.<sup>[109],[110],[111]</sup>

Enfin, la large taille des pores des matériaux mésoporeux a un impact sur la diffusion des substrats, en particulier pour les substrats volumineux ne pouvant rentrer dans les canaux des zéolites. Cela pourrait nous laisser penser que la taille et la morphologie des particules catalytiques ont un effet sur le transfert des molécules. L'équipe de Wong s'est interrogée sur les performances catalytiques de différentes morphologies de la MCM-41 en faisant varier les conditions de synthèse.<sup>[112]</sup> L'idée était d'obtenir des MCM-41 particulières ou tubulaires pouvant supporter des particules de métaux de transition.<sup>[113],[114]</sup>

### **4) Extraction du tensioactif**

Afin de greffer les composés souhaités sur la silice, il faut préalablement enlever les molécules de tensioactif présentes dans les pores. Pour cela deux méthodes sont possibles :



- L'extraction chimique
- La calcination

Traditionnellement la calcination a été utilisée en premier. Cela vient de la culture des zéolithes qui impose la calcination, car l'extraction n'est pas possible pour les zéolithes.

Une réaction acido-basique permet d'extraire chimiquement le tensioactif. La neutralisation des silanolates de la surface par acidification va supprimer les interactions électrostatiques qui retiennent les molécules de tensioactifs. Cette opération nécessite un solvant polaire comme l'eau ou encore mieux l'éthanol technique qui permet de préserver la structure de la silice mésoporeuse.<sup>[115]</sup> Une autre solution consiste à utiliser une solution  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .<sup>[116]</sup> Cette opération doit généralement être répétée afin d'extraire un maximum de tensioactif.

Un traitement thermique peut alors être utilisé pour terminer l'extraction du tensioactif. Une calcination douce, à  $500^\circ\text{C}$  avec une montée lente en température et sous flux d'azote, enlèvera les dernières molécules de tensioactifs.<sup>[116]</sup>

Le procédé de calcination, très efficace, présente cependant l'inconvénient d'une condensation des silanols de surface, et donc une diminution de la densité globale des  $\text{Si-OH}$ .<sup>[117]</sup> Or comme nous l'avons vu précédemment, les silanols sont indispensables pour le greffage de fonctions catalytiques. Si l'on diminue la densité de silanol, le nombre de fonctions greffables sera moindre. Les particules auront une activité catalytique plus faible. Par exemple, si on compare les méthodes de calcination et d'extraction sur une MCM-41, on obtient une densité  $\alpha_{\text{OH}} = 2,5$  groupes  $\text{OH.nm}^{-2}$ , contre  $\alpha_{\text{OH}} = 3,0$  groupes  $\text{OH.nm}^{-2}$  pour le solide extrait.<sup>[79]</sup> Il est possible après calcination de régénérer une partie des  $\text{Si-OH}$  de surface par un ajout d'eau. Cette procédure s'est révélée toutefois difficile à contrôler.<sup>[75-76]</sup> La calcination présente un désavantage certain par rapport à l'extraction chimique, c'est la formation de  $\text{CO}_2$  et la perte totale du tensioactif conférant à cette méthode une forte empreinte carbone.

## 5) Amphiphilisation

Comme nous l'avons vu précédemment, l'objectif de cette thèse est de créer une émulsion pour synthétiser des éthers de glycérols. Pour cela des particules amphiphiles doivent être utilisées.

Un des objectifs de la post-fonctionnalisation de ces particules doit être de les rendre hydrophobes et / ou hydrophiles.

## 6) Hydrophobisation

L'hydrophobisation de la surface est généralement obtenue par le greffage de chaînes alkyles. La longueur de celle-ci va influencer l'hydrophobicité : plus la chaîne alkyle greffée sera longue, plus les particules seront hydrophobes.<sup>[118]</sup>

## 7) Hydrophilisation

Outre les silanols déjà présent, l'hydrophilisation de la surface est obtenue par le greffage de fonctions hydrophiles sur la silice. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés au greffage de fonctions acides sulfoniques  $\text{SO}_3\text{H}$ .<sup>[119]</sup> Ces fonctions acides proviennent soit de thiols oxydés soit de groupements phényles préalablement greffés et ensuite sulfonées. Nous verrons que ces fonctions acides sulfoniques servent également à catalyser la réaction. Les silanols de surface de la silice étant hydrophiles, une autre manière de conserver le caractère hydrophile du matériau, consiste à simplement garder plus de silanols non fonctionnalisés ; ou à en former de nouveaux.

## 8) Synthèse

En plus d'avoir modifié la balance hydrophile/hydrophobe des matériaux, il est important de pouvoir disposer des fonctions catalytiques. Dans le cas présent, il s'agira de greffage de fonctions acides. Il existe deux types de synthèse pour effectuer ce greffage : le greffage post synthèse et la co-condensation. Les groupements greffés proviennent de silanes. Nous verrons dans la partie expérimentale les différents silanes utilisés.

### *a) Greffage post synthèse*

Nous parlerons d'un greffage direct lorsque le complexe final ou bien un ligand final de l'édifice est greffé sur la surface.

Il existe de nombreux exemples de greffage direct dans la littérature. On peut citer le cas du greffage d'aluminium sur une MCM41 par l'équipe de Y. Cesteros.<sup>[120]</sup>

### *b) Co-condensation*

La synthèse de l'acide propylsulfoné fonctionnalisé sur de la MCM41 réalisée par l'équipe de Y. Cesteros est un bon exemple de greffage indirect.<sup>[121]</sup> Tout d'abord une solution de TMAOH / CTAB est préparée (TMAOH : « tetramethylammonium hydroxide » et CTAB : « Cetyltrimethylammonium bromide »). La MCM-41 et le MPTMS (3-Mercaptopropyltriméthoxysilane) sont ajoutées à la solution de TMAOH / CTAB. Après homogénéisation, le gel synthétisé est chauffé 48 h à 150°C en autoclave. Le solide est oxydé par de l'eau oxygénée pendant 24 h.<sup>[120]</sup>

L'équipe de Dongyuan Zhao a également synthétisé de la MCM41-SO<sub>3</sub>H par co-condensation. Tout d'abord, du CTAC (Chlorure d'hexadécyltriméthylammonium), du TMOS (Orthosilicate de tétraméthyle) et du MPTS (3-Mercaptopropyltriméthoxysilane) sont agités pendant 12 h à température ambiante. Le tensioactif est ensuite extrait. La MCM41 fonctionnalisée-SH est oxydée par de l'eau oxygénée (30 wt %) et agitée à température ambiante pendant 12 h. Après oxydation, La MCM41 fonctionnalisée-SO<sub>3</sub>H est acidifiée par de l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'analyse élémentaire donne une concentration en soufre d'environ 3,5 % (m / m) ; correspondant à une acidité de 0,108 mmol de H<sup>+</sup> par gramme de solide.<sup>[122]</sup>

### *c) Sulfonation*

Au lieu d'oxyder des fonctions SH en SO<sub>3</sub>H, plusieurs équipes ont travaillé sur une sulfonation directe de solides. L'équipe d'An-Hui Lu a sulfoné 400 mg de particules de polymère magnétique en les dispersant dans 10 mL d'oléum (acide sulfurique fumant : SO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) puis en les agitant pendant 10 min. Le mélange est ensuite ajouté, goutte à goutte, à 100 mL d'eau distillée. Les particules sont lavées cinq fois à l'eau distillée et séparées, à chaque fois, par décantation et récupérées à l'aide d'un aimant (Figure 32).<sup>[123]</sup>

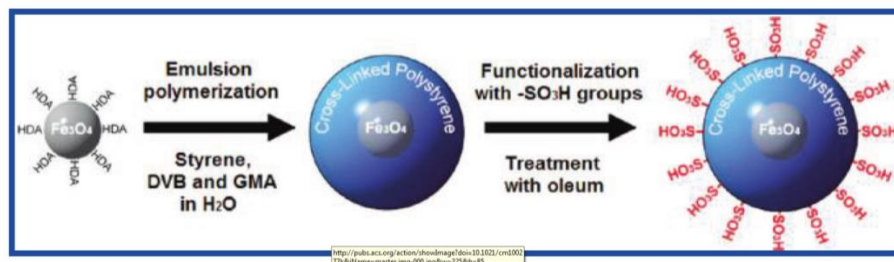


Figure 32: Synthèse de particules de polymères magnétiques sulfonées par Lu<sup>[123]</sup>

Long et Jones ont travaillé sur la sulfonation de silice fonctionnalisée en s'inspirant de la méthode de Lu.<sup>[123]</sup> Ils ont mis 1 g de silice fonctionnalisée en suspension dans 25 mL d'oléum et ont agité le tout pendant 10 min. La réaction est stoppée en ajoutant le mélange goutte à goutte à un excès d'eau distillée. Les particules sont lavées et filtrées avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre (Figure 33).<sup>[124]</sup>

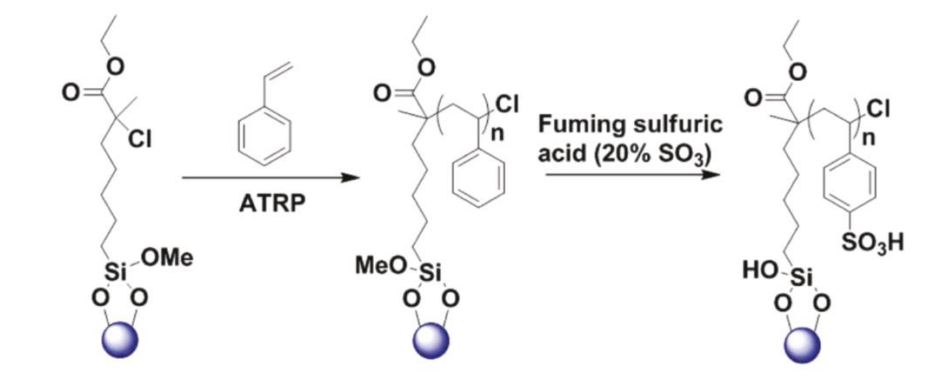
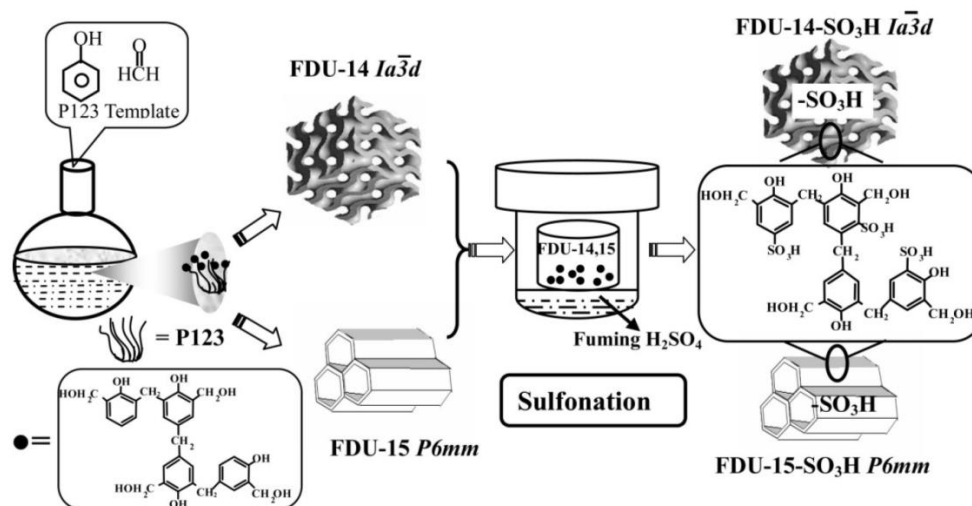


Figure 33: Synthèse de silice sulfonée par Long et Jones<sup>[124]</sup>

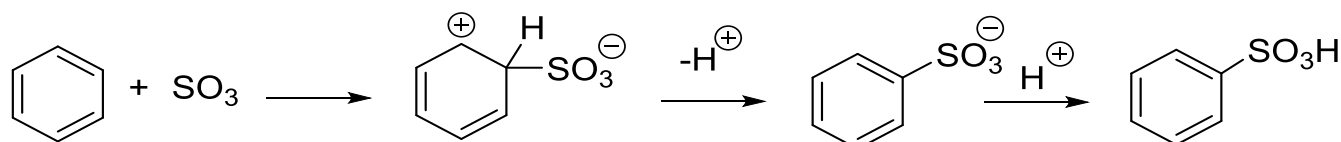
L'équipe de Wu Peng a proposé une autre méthode de sulfonation plus soignée. La silice à sulfoner est placée dans un autoclave en téflon ouvert. Cet autoclave est lui-même placé dans un second autoclave contenant l'oléum. Les particules sont en contact avec les vapeurs d'oléum ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ) (Figure 34). Les groupes  $\text{SO}_3\text{H}$  sont greffés aux particules via une réaction gaz-solide, qui est très importante pour une sulfonation de surface efficace sans modifier la structure de la silice.<sup>[125]</sup>

La structure serait partiellement, voir totalement modifiée si les particules solides étaient directement introduites dans l'oléum ou dans de l'acide sulfurique concentré. La méthode consistant à mettre le solide en contact avec du SO<sub>3</sub> gazeux a également été essayée. Mais en fin de réaction, le nombre de site acide est inférieur aux nombre de sites acides obtenus par la méthode de Wu Peng (Figure 34).

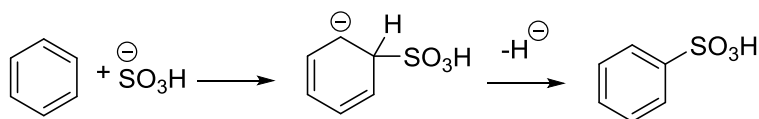


**Figure 34: Schéma de synthèse de silice sulfonée par Wu Peng<sup>[125]</sup>**

Les réactions de sulfonation étant des substitutions électrophiles, le groupe -SO<sub>3</sub>H est ajouté en ortho ou en para sur le cercle aromatique. De manière générale, la monosubstitution est préférée.<sup>[126]</sup>



**Figure 35: Séquence réactionnelle de sulfonation de cycle aromatique à partir de trioxyde sulfure proposé par Kucera et Jancar<sup>[126]</sup>**



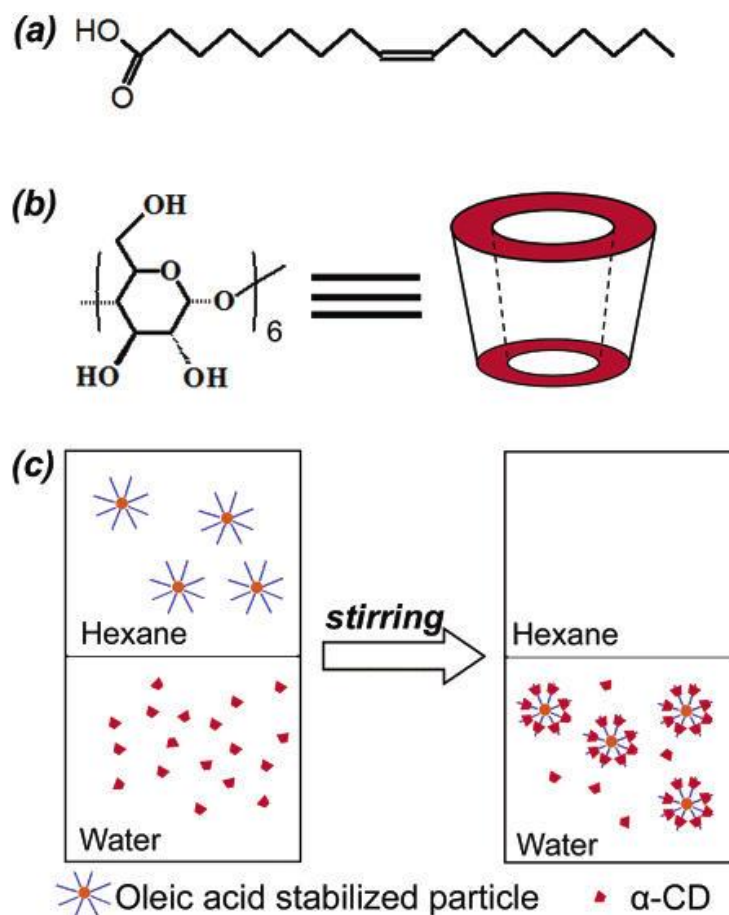
**Figure 36: Séquence réactionnelle de sulfonation de cycle aromatique à partir d'ion sulfoné proposé par Kucera et Jancar<sup>[126]</sup>**

Après avoir étudié les différentes possibilités de fonctionnalisation de silices mésoporeuses, nous allons maintenant nous intéresser à la synthèse et à la fonctionnalisation de nanoparticules de carbone.

## II.11 Les nanoparticules de carbone

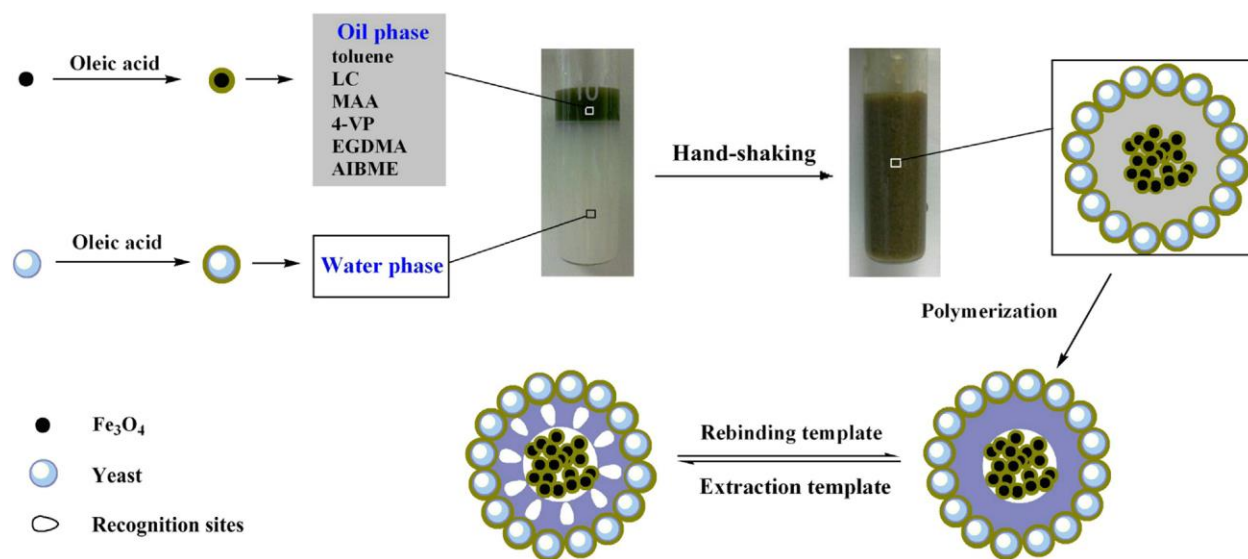
Après avoir synthétisé, fonctionnalisé et testé des catalyseurs à base de silices mésoporeuses et non poreuses. Nous nous sommes interrogés sur l'opportunité de fonctionnaliser de la même manière d'autres nanoparticules. Notre attention s'est très vite tournée vers les nano particules de carbone. En effet, leur structure étant plus stable que la silice, les catalyseurs seront très certainement plus facilement réutilisables pour plusieurs réactions.

L'équipe de Yunlei Zhang a travaillé sur la mise en place d'émulsion de Pickering. Des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de la levure sont tout d'abord modifiées par de l'acide oléique. L'acide oléique permet de stabiliser les nanoparticules dans la phase aqueuse (Figure 37).<sup>[127]</sup> L'équipe de Yang a montré que la formation d'un complexe CD-acide oléique permettait de changer les propriétés de surface hydrophile/hydrophobes et faciliter ainsi le transfert des nanoparticules dans la phase aqueuse.<sup>[128]</sup>



**Figure 37: a)acide oleique, b)  $\alpha$ -CD molécules c) transfert de phase de l'acide oléique (de la phase organique vers la phase aqueuse modifiant la surface en utilisant CD)<sup>[128]</sup>**

Les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à hydrophobicité modifiée sont ajoutées à la phase huile et sont considérées comme des agents magnétiques.<sup>[127]</sup> La modification de la balance hydrophile/hydrophobe de la levure permet d'avoir un plus grand angle de contact que celle non modifiée et est ainsi mieux absorbée à l'interface eau-huile. L'émulsion de Pickering est stabilisée. Les nanoparticules hydrophobes de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont ajoutées à la phase huile contenant du toluène. La levure modifiée est dispersée dans la phase aqueuse. Avant l'émulsion, la phase huile contenait des particules noires (les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en suspension. Tandis que la levure blanche reste dans le fond du tube. L'émulsion marron se forme facilement en secouant à la main. Il n'y a pas besoin d'agitateur ou de sonificateur pour créer cette émulsion homogène et stable dans le temps (Figure 38).



**Figure 38: Polymérisation de MMIMs par émulsion de Pickering<sup>[127]</sup>**

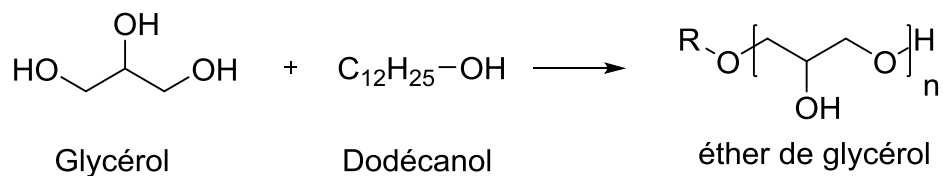
La stabilité des émulsions est mesurée en comparant la taille des gouttes. Celles-ci sont mesurées par microscope électronique (Figure 22).

Après avoir étudié le fonctionnement du PIC et la synthèse des particules fonctionnalisées permettant à la fois de créer des émulsions de Pickering et catalyser une réaction biphasique, nous allons maintenant nous intéresser à la synthèse des éthers de glycérols.

## II.12 Réaction cible

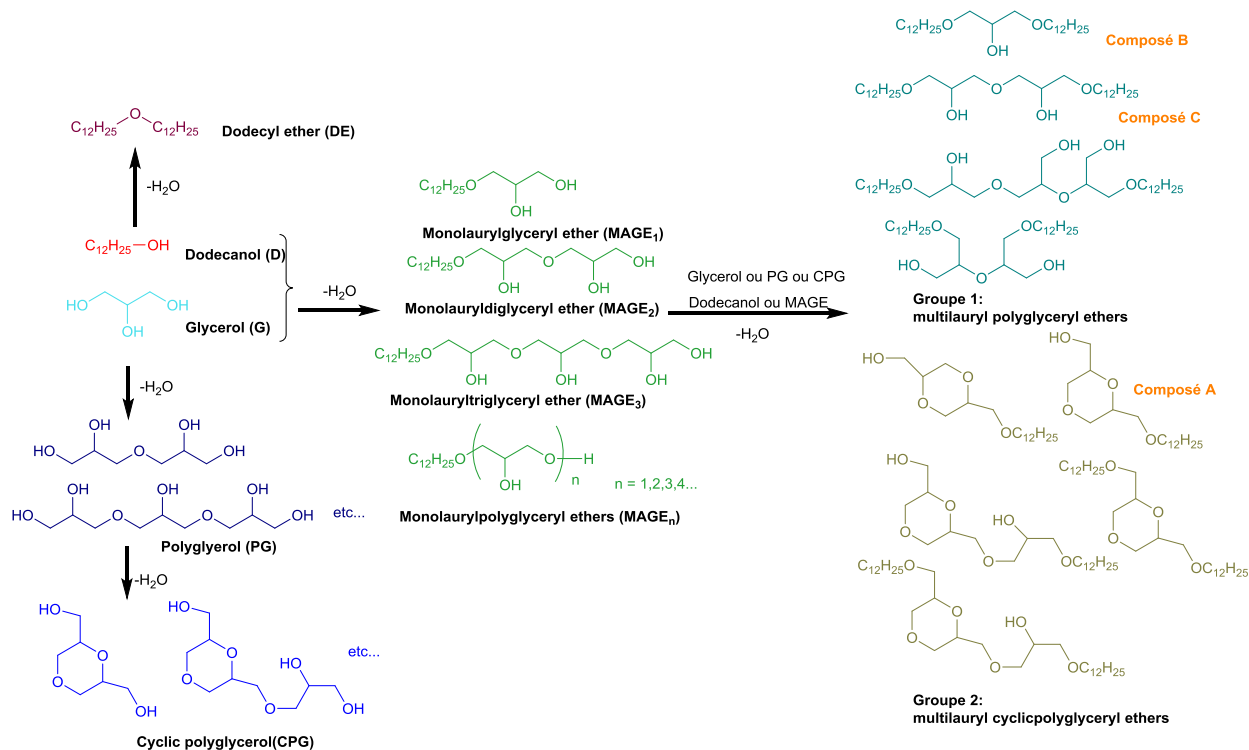
L'objectif de cette étude est la synthèse de tensioactifs biosourcés obtenus par l'éthérification directe du glycérol en présence de dodécanol sans utiliser de solvants (Figure 39). La conversion du dodécanol peut atteindre 60 à 70% avec une faible production en dodécyle éther (principal coproduit de la réaction). La sélectivité peut être améliorée en effectuant la réaction à 150°C et en évacuant l'eau formée au cours de la réaction.<sup>[129]</sup> Les tensioactifs obtenus à partir de glycérol et de chaînes alkyles sont les tensioactifs préférés des formulateurs.<sup>[130]</sup>





**Figure 39: Synthèse d'éthers de glycérol à partir de dodécanol et de glycérol**

Le glycérol et le dodécanol n'étant pas miscibles, ils peuvent, l'un comme l'autre, réagir avec lui-même dans sa propre phase. L'immiscibilité des réactifs va engendrer un nouveau problème : la sélectivité. Le glycérol en réagissant avec lui-même va former du polyglycérol (PG). Le dodécanol en réagissant avec lui-même va former du dodécyl éther (DE). La réaction initiale (Figure 39) va ainsi devenir la réaction présentée à la Figure 40. Afin de limiter la formation de dodécyléther, 4 équivalents de glycérol vont être utilisés pour 1 équivalent de dodécanol.<sup>[129]</sup>



**Figure 40: Réaction entre le glycérol et le dodécanol**<sup>[129]</sup>

L'analyse des dérivés du dodécanol avec le glycérol est un gros challenge à cause des structures polyhydroxyl et de leur cyclisation. Il existe également de nombreux dérivés du dodécanol non

délectable par CPG (Chromatographie Phase Gazeuse). De plus, les MAGE peuvent réagir avec le glycérol, le polyglycérol (PG) ou le polyglycérol cyclique (CPG) et former des éthers multilauryl polyglycéryl (composés B et C) et des éthers multilauryl cyclopolyglycéryl (Figure 40).<sup>[129]</sup>

L'objectif va être de trouver un catalyseur sélectif permettant de favoriser la formation de MAGE et de limiter autant que possible celle de polyglycérol et de dodécyl éthers. Pour comparer l'activité des catalyseurs, nous allons suivre deux paramètres :

- La conversion du dodécanol
- La formation de dodécyl éther

Ces deux mesures vont se faire par analyse chromatographie en phase gazeuse (CPG). Figure 41

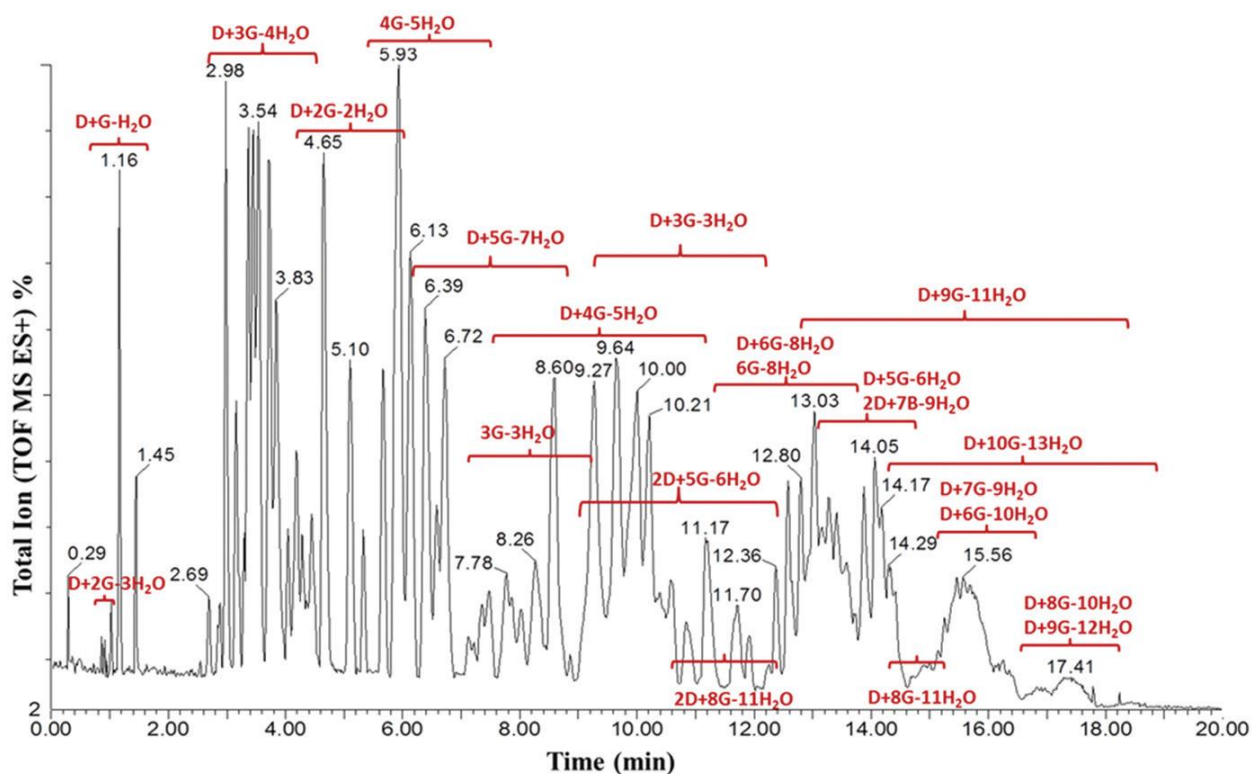


Figure 41: Chromatogramme CPG en fin de réaction d'éthérification du glycérol<sup>[129]</sup>

Les pics du dodécanol, du dodécyléther, du MAGE1, MAGE2 et MAGE3 sont détectables individuellement sur un chromatogramme CPG (Figure 41). Mais les pics se superposant, il est donc très compliqué de calculer la conversion du dodécanol et la formation du dodécyl éther.

Isoler le produit final en fin de réaction est également un challenge. Une première étape de purification a été mise au point : le catalyseur, le glycérol et ses oligomères sont retirés par précipitation dans un mélange THF-diéthyl éther. Les autres impuretés contenues dans la phase organique sont retirées par distillation sous vide (dodécanol), puis lavé à l'heptane et au méthanol.<sup>[129]</sup>

Devant la complexité des caractérisations et de la purification des produits de la réaction (Figure 41), nous avons préféré comparer nos catalyseurs sur deux réactions modèles.

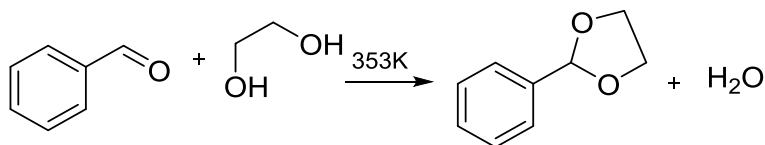
Cependant une solution contenant des éthers multilauryl polyglycéryl (composés B et C de la Figure 40) et des éthers multilauryl cyclopolyglycéryl (composé A de la Figure 40) présente des propriétés tensioactives ayant été démontrées dans des lessives.<sup>[129]</sup> Ce mélange de composés polycéryl et cyclopolyglycéryl est donc intéressant d'un point de vue industriel. L'objectif du projet est avant toute chose de limiter la formation du didodécyl éther.

## II.13 Réactions modèles

Afin de tester les catalyseurs en milieu biphasique, deux réactions modèles ont été mises en place.

### 1) Acétalisation

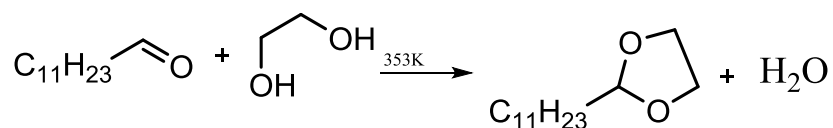
La réaction d'acétalisation (Figure 42) est utilisée pour comparer les catalyseurs. Cette réaction a été testée à plusieurs reprises dans la littérature. L'équipe de Zhu a testé des particules de MOF pour acétaliser du benzaldéhyde en présence de glycol sous agitation à 80°C.<sup>[131]</sup> Le benzaldéhyde et le glycol n'étant pas miscibles, le système est donc biphasique. Les particules vont permettre la formation d'émulsion de Pickering et catalyser la réaction à l'interface. Le suivi de la réaction se fait par GC. A la fin de la réaction, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par centrifugation.<sup>[39, 54]</sup>



**Figure 42: Acétalysation du benzaldéhyde**

L'acétalysation du benzaldéhyde se fait avec un excès de glycol (aldéhyde/glycol : 1/2) et avec 0,31% de catalyseur par rapport au benzaldéhyde (en nombre de sites acide/quantité de benzaldéhyde). Au bout de 3 heures, la conversion d'aldéhyde est 97,3%.

L'équipe de Clacens s'est également intéressée à une réaction d'acétalysation biphasique afin d'étudier l'efficacité de particules de Pickering dans un système PIC. Ils ont travaillé sur l'acétalysation du dodécanal en présence de glycol.<sup>[54]</sup> Le principe va être le même que celui de l'équipe de Zhu.<sup>[131]</sup>



**Figure 43: Acétalysation du dodécanal**

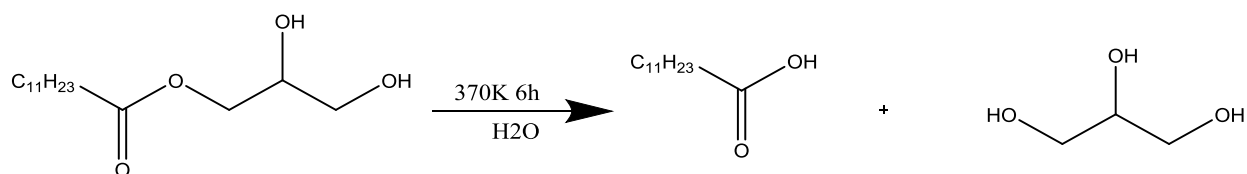
L'acétalysation du dodécanal se fait avec un excès de glycol (aldéhyde/glycol : 1/2) et avec 0,01% de catalyseur par rapport au dodécanal (en nombre de sites acide/quantité de benzaldéhyde). Au bout d'une heure, la conversion d'aldéhyde est 90%. En début de réaction, le PTSA convertit plus rapidement l'aldéhyde. Par contre au bout de 10 minutes, le catalyseur à base de silice a une meilleure conversion. En effet, l'utilisation de catalyseur à base de silice va permettre la formation et la stabilisation d'une émulsion.

La meilleure conversion lors de l'acétalysation du benzaldéhyde, que lors de celle du dodécanal peut s'expliquer par plusieurs raisons. Tout d'abord le benzaldéhyde est plus réactif que les aldéhydes à longue chaîne. De plus dans le cas de ces réactions, l'acétalysation du benzaldéhyde a été effectuée à plus haute température que celle du dodécanal (80°C vs. 60°C). Enfin l'émulsion benzaldéhyde/éthylène glycol est plus stable que l'émulsion dodécanal/éthylène glycol.

Dans le cas de l'acétalysation du dodécanal, les différences de cinétique entre le PTSA et les nanoparticules s'expliquent également. Le PTSA est très actif dès le début de la réaction. Tandis que pour être efficace les nanoparticules ont besoin de créer l'émulsion. Par contre lorsque l'émulsion est créée, la réaction ayant lieu à l'interface ; l'interface entre les deux réactifs devient plus grande dans le cas de la réaction catalysée par les nanoparticules. La conversion devient alors plus importante que celle catalysée par le PTSA.

## 2) Hydrolyse d'ester de glycérol

La réaction d'hydrolyse d'ester, ou monolaurylglycéryl ester (Figure 44) est également utilisée pour tester les catalyseurs. Cette réaction a été également testée dans la littérature par l'équipe de Clacens.<sup>[132]</sup>



**Figure 44: Hydrolyse de l'ester de glycérol**

L'ester mis en présence d'eau forme un système biphasique. Les particules vont permettre la formation d'émulsion de Pickering et catalyser la réaction à l'interface. Les TON obtenus avec les particules de Pickering sont 100 à 1000 fois supérieurs à ceux obtenus avec du PTSA. Le suivi de la réaction se fait par RMN.<sup>[132]</sup>

### III Stratégie

L'objectif initial de cette étude est la synthèse de tensioactifs biosourcés à partir de glycérol et de dodécanol. Or, ces deux réactifs ne sont pas miscibles. Après avoir étudié les différentes possibilités de réaction en milieu biphasique, nous avons pensé que le PIC (Pickering Interfacial Catalysis) serait la meilleure solution. En effet, le PIC évite la séparation totale des phases, mais permet d'obtenir la dispersion d'une phase dans l'autre et augmente ainsi la surface de contact entre les deux réactifs. Cela permet d'éviter d'avoir une réaction intra-phase, *ie.* que le réactif réagisse avec lui-même, dans chacune des phases, mais également de pouvoir travailler sans solvants ou tensioactifs. En fin de réaction, le catalyseur est recyclable (par centrifugation ou filtration) et le traitement final est simple à mettre en œuvre. De plus, ce système peut fonctionner pour différentes réactions biphasiques.

Le système idéal est constitué de petites gouttes et forme des émulsions stables. Cependant, ces émulsions doivent être faciles à casser en fin de réaction afin de récupérer facilement et sans pertes les produits de la réaction.

L'objectif de cette thèse était d'étudier la combinaison de l'effet Pickering et de l'effet catalytique pour faire réagir deux réactifs non miscibles. Nous avons utilisé les propriétés du PIC. Pour cela, nous avons synthétisé les catalyseurs à base de silice et nous les avons ensuite caractérisés. Il est également intéressant d'étudier si les particules développant une grande surface interne étaient plus efficaces. En effet, l'utilisation de matériaux mésoporeux laisse penser que plus de fonctions pourraient être greffées. Enfin, il était également intéressant d'étudier les différentes voies de synthèses d'un même catalyseur et d'étudier l'impact que cela avait tant sur l'émulsion (stabilité, taille des gouttelettes...) que sur la catalyse (conversion, sélectivité, TON...).

Ces nouveaux catalyseurs ont été étudiés sur des réactions modèles (acétalisation et hydrolyse d'ester) afin de vérifier la validité du concept. Pour cela il a fallu modifier de nombreux paramètres, tel que l'hydrophobicité, l'acidité, la taille des particules.



## IV Partie expérimentale

Afin de simplifier l'écriture et la lecture de cette thèse, certaines libertés de langage ont été prises. Ainsi nous parlerons de thiols ou de  $C_3$ -SH pour les Mercaptopropyltriméthoxysilanes greffés sur la silice et de  $C_3$ ,  $C_8$  et  $C_{18}$  respectivement pour les Triméthoxypropylsilanes, Triméthoxyoctylsilanes et Triméthoxyoctadécylsilanes greffés. Enfin de  $C_3$ -SO<sub>3</sub>H pour le Thiol oxydé. De même nous parlerons de phényl ou f pour les Triméthoxyphénylsilanes greffés. Enfin de f-SO<sub>3</sub>H pour les phényl greffés sulfonés.

### IV.1 Produits commerciaux et traitements

Cette partie liste l'origine et la pureté des produits chimiques (solvants, réactifs et gaz) utilisés lors de l'étude.

#### 1) Solvants

Le Tableau 2 récapitule les solvants utilisés durant ce travail de thèse. Les solvants ne sont pas distillés car la quantité d'eau résiduelle dans les solvants est faible par rapport à la quantité d'eau présente dans les matériaux.

**Tableau 2: Solvants utilisés dans l'étude**

Solvants	Puretés / %	Fournisseur
Acétone	99.5	Sinopharm
Cyclohexane	99	Sinopharm
DMSO	99	Sinopharm
Ethanol absolu	99.7	Sinopharm
Ethanol technique	95.9	Sinopharm
THF	99	Sinopharm

#### 2) Réactifs

Les principaux réactifs sont récapitulés dans le Tableau 3



**Tableau 3: Réactifs utilisés dans l'étude**

Réactifs	Puretés / %	Fournisseur
1,2-dichlorobenzène	98	Aladin
2,3-dihydroxypropyl dodecanoate (ester de glycérol)	99,5	Xiya Reagent
Acide fluorhydrique (HF)	40	Guo Yao
Dodecanol	99.5	Sinopharm
Eau oxygénée (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	50	Sinopharm
Ethylène glycol	99	Sinopharm
Formaldéhyde	37% dans H <sub>2</sub> O	Sinopharm
Fumed sulfuric acid (Oléum)	50	Run Yang
Glycérol	99	Sinopharm
Hexadécyltriméthylammonium Bromide (CTAB)	99	Sigma Aldrich
Hexadécyltriméthylammonium tosylate (CTATos)	-	Sigma Aldrich
Ludox HS-40 (40% SiO <sub>2</sub> dans H <sub>2</sub> O)	40	Sigma Aldrich
Mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS)	95	Sigma Aldrich
Nonanal	95	Sigma Aldrich
Résorcinol	99	Sigma Aldrich
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	99.9	Sigma Aldrich
Triethanolamine (TEAH <sub>3</sub> )	99	Sigma Aldrich
Triméthoxyoctadécylsilane	90	Sigma Aldrich
Triméthoxyoctylsilane	96	Sigma Aldrich
Triméthoxyphénylsilane	97	Sigma Aldrich
Triméthoxypropylsilane	97	Sigma Aldrich

## IV.2 Synthèse de catalyseur

Cette partie décrit les protocoles opératoires suivis lors de la synthèse et de la fonctionnalisation des matériaux étudiés au cours de cette thèse. Quelques raccourcis, sigles ou libertés de langages seront justifiés par leur commodité d'emploi.

### 1) Catalyseur à base de silice

L'objectif de ces catalyseurs, synthétisés à partir de silice, est de créer des particules amphiphiles fonctionnalisées afin de les utiliser pour la catalyse interfaciale par Pickering. Cette méthode permet de combiner l'effet émulsifiant et l'effet catalytique. L'émulsion transforme notre système biphasique en monophasique ce qui permet d'augmenter la surface de contact entre le glycérol et le dodécanol et donc d'augmenter la réactivité et d'améliorer la sélectivité de la réaction. En greffant certains groupements catalytiques sur de la silice, celle-ci va également jouer le rôle de catalyseur.

Trois types de silice ont été utilisés comme support pour les catalyseurs : la MCM-41, la Z1165MP et l'Aerosil 200 (Tableau 4). Ces catalyseurs ont été fonctionnalisés par greffage de groupes  $\text{SO}_3\text{H}$ , des chaînes alkyles ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{18}$ ), des groupes phényle. La MCM-41 a été synthétisée pour cette étude, nous verrons dans ce manuscrit le mode opératoire de synthèse. L'Aerosil<sup>®</sup> 200 est d'origine commerciale.

**Tableau 4: Caractéristiques des silices MCM-41 vs. Aerosil 200**

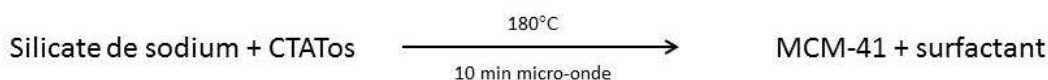
Caractéristiques	MCM-41	Aerosil 200
Taille des particules (nm)	400-800	12
Densité de silanol de surface (mmol/g)	7	1,2
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	700	200
diamètre de pores (nm)	1,5 - 10	Non poreux
Paramètre C	100	200

Nous allons maintenant nous intéresser à la synthèse de la MCM-41, support de nos catalyseurs.

## 2) Synthèse des catalyseurs à base de MCM-41

### a) Synthèse de la MCM41

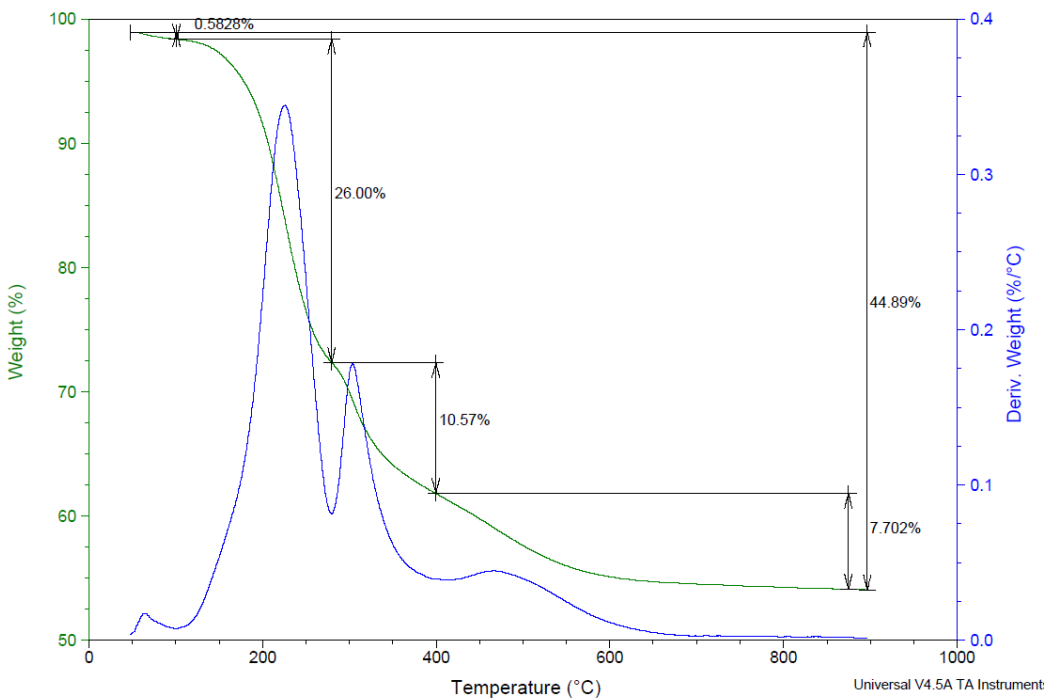
Tout d'abord une solution de silicate de sodium est préparée de la manière suivante : 32 g de NaOH et 187 mL de Ludox sont ajoutées à 800 mL d'eau. Le Ludox est une solution colloïdale contenant 40% m/m de silice en suspension dans l'eau. Le mélange est ensuite agité à 40°C pendant 24 h ( Figure 45).<sup>[133]</sup>



**Figure 45: Schéma de synthèse de la MCM-41**

Dans un premier erlenmeyer, 345 mL de la solution de silicate de sodium décrite précédemment est soumise à une agitation à 60°C pendant 1h. Dans un second erlenmeyer, 13,83 g de CTATos sont ajoutés à 500 mL d'eau qui sont aussi agités à 60°C pendant 1h. La solution de silicate de sodium est alors ajoutée à celle de CTATos. Cette nouvelle solution est agitée à 60°C jusqu'à obtenir une solution homogène (environ 1 h). Le chauffage étant effectué par micro-onde. La solution (silicate de sodium + CTATos) est ensuite répartie de manière équilibrée (masse similaire) dans des autoclaves en Teflon qui sont disposés dans un carroussel pour en permettre une rotation régulière dans le four micro-onde. La montée en température sous micro-onde est contrôlée de manière à obtenir une montée linéaire de température de l'ambiante à 180°C en 15 min suivi d'un palier à cette température. Trois temps de paliers ont été testés (10 ; 30 et 60 min). Nous verrons plus loin pourquoi 10 min de palier a été choisi pour la suite de l'étude.

En fin de synthèse, le mélange est refroidi à température ambiante. Le mélange est ensuite filtré puis lavé à l'éthanol (3 x 50 mL) et à l'acétone (1 x 50 mL). Après séchage à l'étuve pendant une nuit à 80°C, environ 23 g de poudre blanche sont ainsi récupérés. Une ATG est ensuite effectuée pour déterminer la quantité de tensioactif présente dans le système. A titre d'exemple, un diagramme d'ATG est représenté Figure 46.

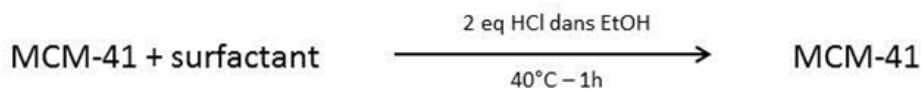


**Figure 46: ATG d'une MCM41 avant extraction du tensio-actif**

On fait figurer sur le diagramme les pertes successives de masse (ligne verte). Typiquement, il y a deux pertes de masse distinctes rapprochées entre 100 et 400°C que l'on caractérise par sa dérivée (ligne bleue) qui présente deux pics pointant vers 220 et 310°C. Cette perte de masse correspond principalement à l'élimination du tensioactif alors qu'il s'agit de la perte d'eau en dessous de 100°C et, principalement, de la condensation des groupements silanols au-dessus de 400°C.

#### ***b) Extraction du tensioactif***

Après avoir synthétisé la MCM-41, le tensioactif est éliminé pour libérer la porosité (Figure 47).



**Figure 47: Schéma réactionnel de l'extraction du tensioactif**

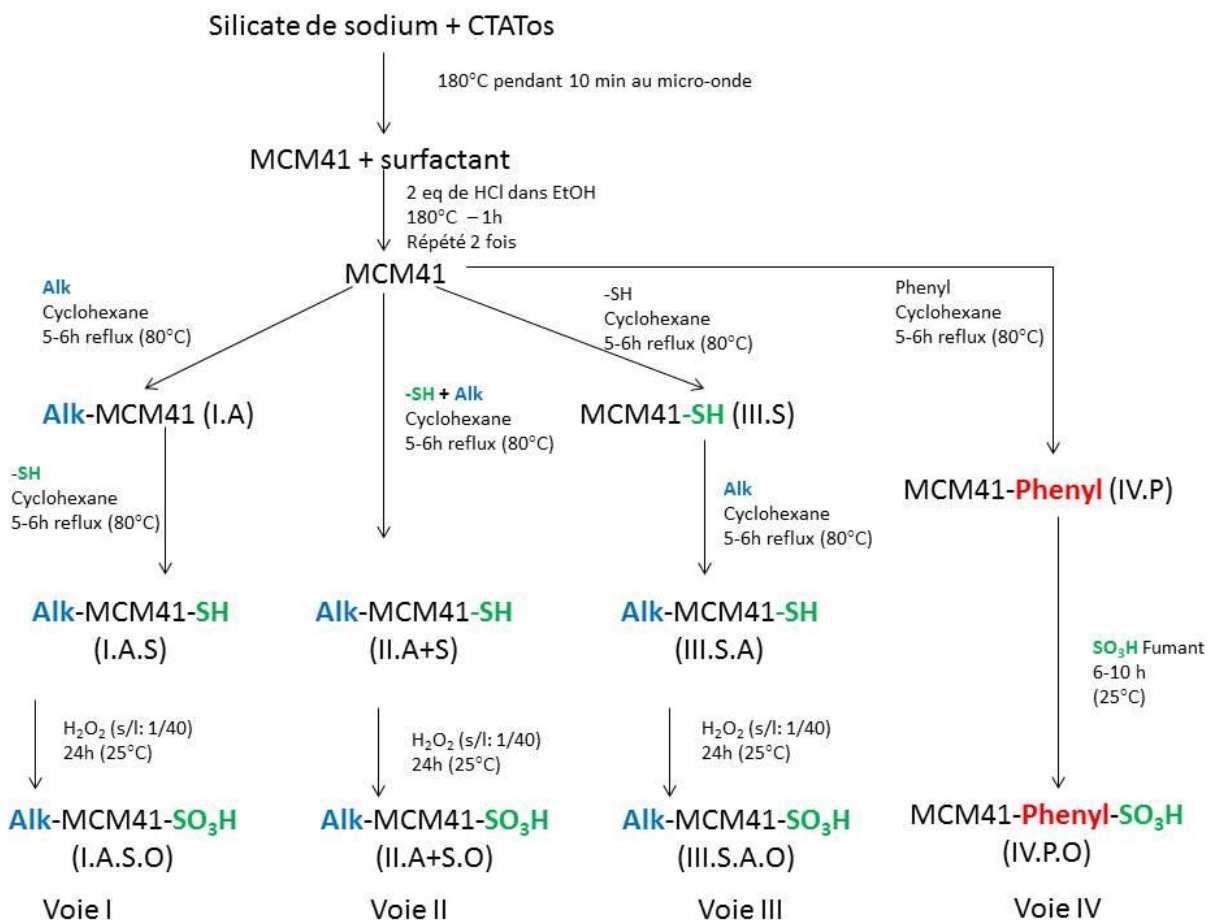
Le tensioactif est retiré par extraction chimique de préférence à la calcination qui produit du CO<sub>2</sub>. Pour cela, 22 g de MCM-41 sont mis en suspension dans 350 mL d'éthanol, 2 équivalents (par rapport à la quantité de tensioactif initiale) d'acides sont ajoutés. Le mélange est agité 1 h à 60°C, puis filtré sous vide et lavé à l'éthanol (3 X 50 mL) et à l'acétone (2 X 50 mL). Cette opération est répétée deux fois. La silice est ensuite séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. L'échantillon est ensuite caractérisé par ATG, BET et DRX.

### *c) Calcination de la silice*

Le cas échéant, une calcination peut être réalisée afin d'éliminer le tensioactif résiduel. Mais comme nous l'avons vu précédemment, la calcination provoque une condensation partielle des silanols de surface et diminue le nombre de silanols de surface. Il y aura alors moins de sites de greffages possibles. Dans cette étude, afin d'optimiser les conditions, différents temps de synthèse micro-onde ont été comparés. Nous verrons dans la partie résultat que le temps de synthèse a une influence sur l'extraction du tensioactif. Finalement, pour homogénéiser les propriétés des catalyseurs, une calcination douce a été adoptée et appliquée à l'ensemble des échantillons. Cette calcination consiste à réaliser une montée en température de 5°C / min jusqu'à 550°C suivi d'un palier de 30 min à 550°C.

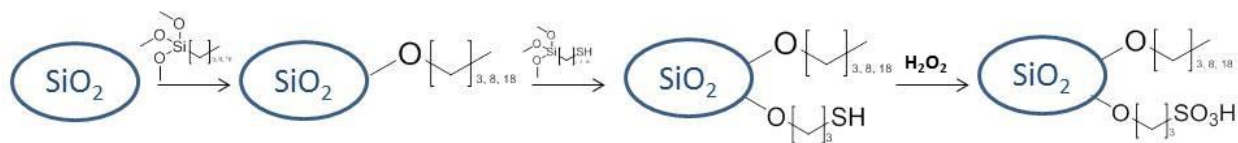
### *d) Fonctionnalisation de la silice*

Lors de la modification des catalyseurs, 3 voies de synthèses ont été étudiées (Figure 48). L'objectif est tout d'abord de déterminer quelle voie est la plus efficace (rendement, répétabilité...), afin de se concentrer ensuite sur la voie sélectionnée.



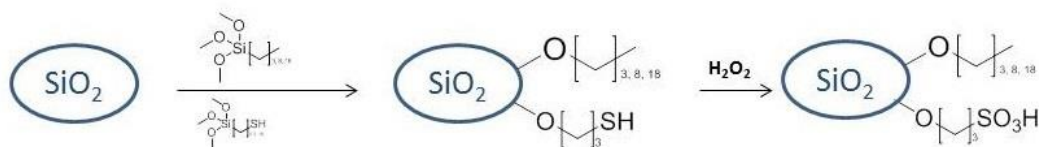
**Figure 48: Schéma des différentes voies de synthèse des catalyseurs à base de MCM-41**

Pour la voie I, 0,5 équivalent de chaîne alkyle est été greffé sur la MCM-41. Puis 0,5 équivalent C<sub>3</sub>-SH est greffé sur l'Alkyl-MCM-41. Enfin les thiols de l'Alkyl-MCM-41-SH est oxydé en l'Alkyle-MCM-41-SO<sub>3</sub>H (Figure 49).



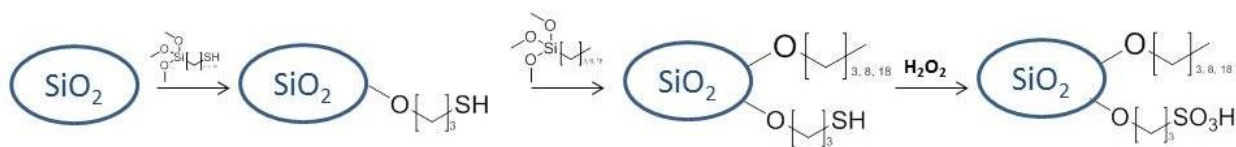
**Figure 49: Séquence de réactions de greffage sur silice par la voie I**

Pour la voie II, 0,5 équivalent de chaîne alkyles et 0,5 équivalent  $C_3$ -SH sont greffés simultanément sur la MCM-4. Enfin les thiols de l'Alkyle-MCM-41-SH sont oxydés en l'Alkyle-MCM-41-SO<sub>3</sub>H (Figure 50).



**Figure 50: Séquence de réactions de greffage sur silice par la voie II**

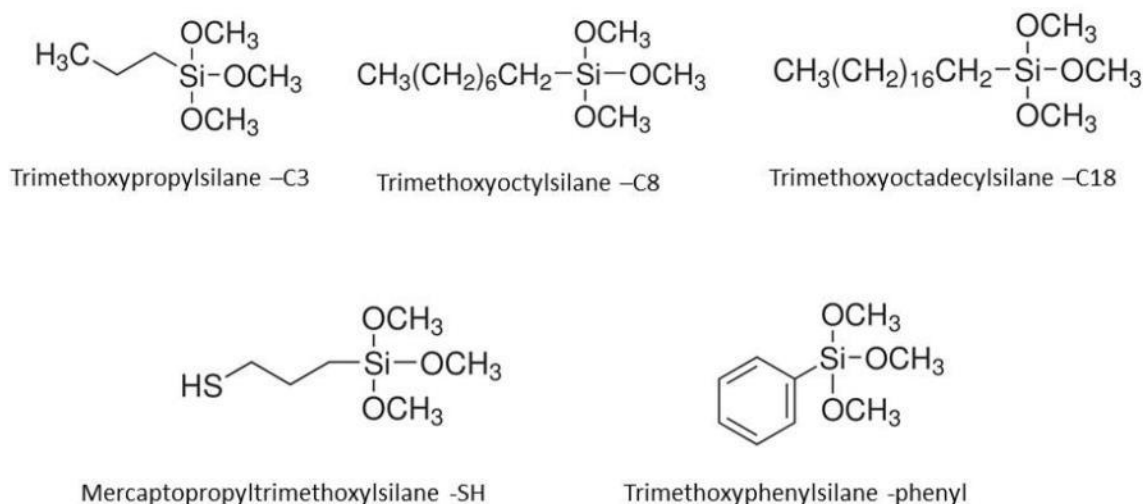
Pour la voie III, 0,5 équivalent de  $C_3$ -SH est été greffé la MCM-41. Puis 0,5 équivalent de chaînes alkyles est greffés sur la MCM-41-SH. Enfin les thiols de l'Alkyle-MCM-41-SH sont oxydés en l'Alkyle-MCM-41-SO<sub>3</sub>H (Figure 51).



**Figure 51: Séquence de réactions de greffage sur silice par la voie III**

Enfin la voie IV, diffère des trois précédentes. L'objectif était de greffer une fonction phényle que l'on sulfone ensuite.

De même, différents types de chaînes alkyles ont été greffés sur les silices : Figure 52.



**Figure 52: Silanes pour greffage dans la MCM-41**

Les triméthoxypropylsilane, triméthoxyoctylsilane et triméthoxyoctadécylsilane permettent d'apporter des chaînes alkyles par greffage sur les particules de silices. Ces chaînes alkyles permettent de faire varier le degré d'hydrophobicité de la surface: plus la chaîne alkyle est longue et plus les particules seront hydrophobes.

Le mercaptopropyltriméthoxysilane apporte par greffage sur les particules de silices la fonction thiol. La fonction thiol oxydée en  $\text{C}_3\text{-SO}_3\text{H}$  rend la particule hydrophile et permet de catalyser les réactions.

Le triméthoxyphénylsilane apporte par greffage sur les particules de silices le groupement phényle. Le groupement phényle de la MCM-41-f est ensuite sulfoné et la MCM-41-f- $\text{SO}_3\text{H}$ . Comme précédemment, la fonction  $\text{SO}_3\text{H}$  rend la particule hydrophile et permet de catalyser les réactions.

### *e) Greffage*

Les chaînes alkyles, mercapto ou phényles sont ensuite greffées sur la silice. La silice est tout d'abord activée pendant 1 h à  $130^\circ\text{C}$  sous argon, afin de rendre le milieu anhydre. Puis du cyclohexane (150 mL) est ajouté lorsque la silice est redescendue à température ambiante. Le mélange est agité jusqu'à obtenir une dispersion homogène de la silice dans le cyclohexane. 0,5 équivalent (par rapport au nombre de silanols disponibles) du produit à greffer sont ajoutés au



mélange. Le mélange réactionnel est mis 5 h à reflux (80°C). Le produit est filtré et lavé à l'éthanol (3 x 50 mL) et à l'acétone (2 x 50 mL). La silice est ensuite séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. L'échantillon est ensuite caractérisé par ATG, pour confirmer la présence des fonctions greffées et les quantifier.

### *f) Oxydation*

La silice, préalablement fonctionnalisée par des groupes thiols est mise en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (s/l : 1/40). Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 h. Le produit est filtré et lavé à l'éthanol (3 X 50 mL) et à l'acétone (2 X 50 mL). La silice est ensuite séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. L'échantillon est ensuite caractérisé par ATG, comme précédemment, pour contrôler l'oxydation des thiols. Un titrage acido-basique permet de quantifier la quantité de fonctions thiols oxydées.

### *g) Sulfonation*

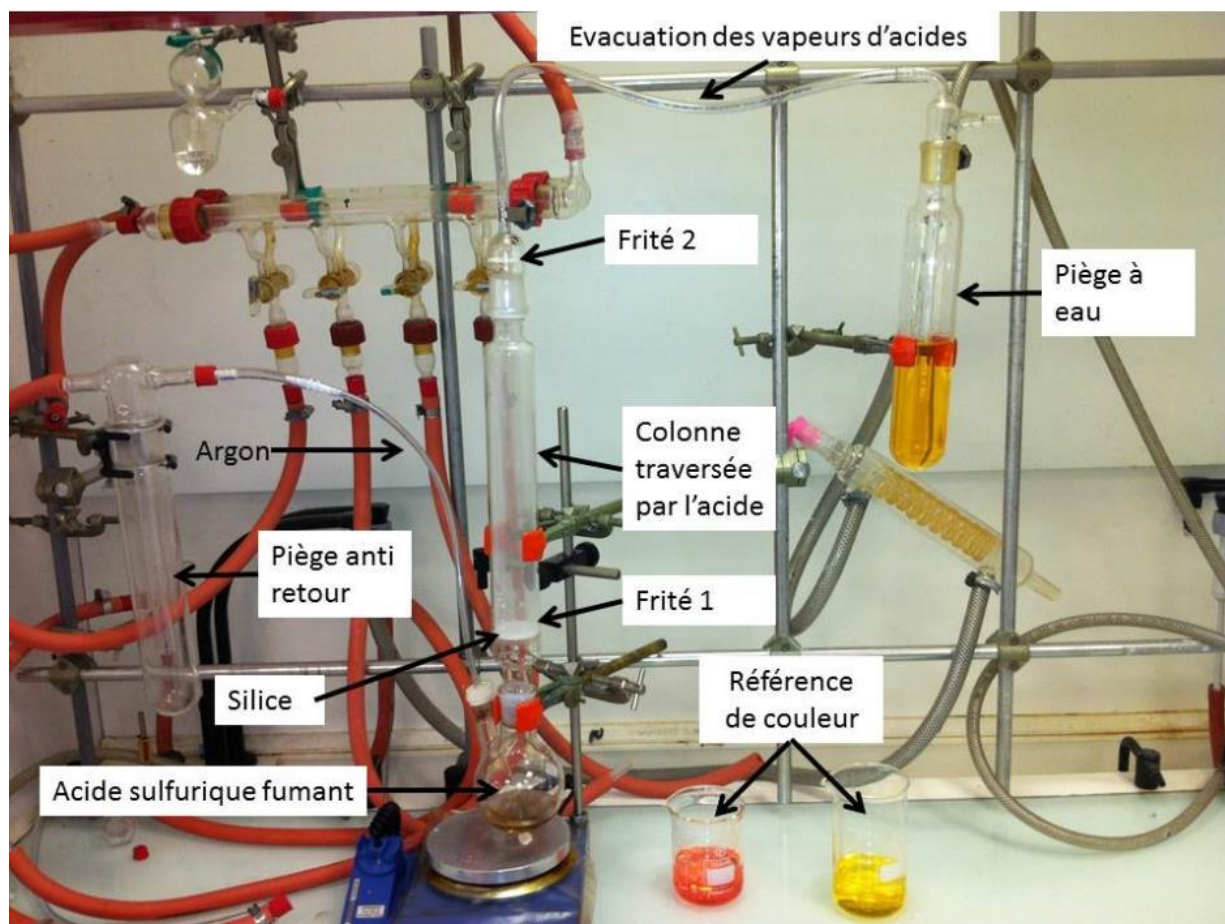
Cette étape est utilisée pour sulfoner un groupement phényle préalablement greffé sur la silice.

3 méthodes ont pour cela été envisagées :

La première consiste à mettre la silice en contact direct avec l'acide sulfurique fumant dans un autoclave.<sup>[123-124]</sup> Outre le danger non négligeable de cette méthode, il y a également un risque d'abîmer la silice.

La deuxième consiste à placer la silice dans un bécher, lui-même placé dans un autoclave contenant l'acide sulfurique fumant. Les fumées s'échappant de l'acide sulfurique retombe dans le bécher contenant la silice.<sup>[125]</sup> Malheureusement seul le dessus de la silice peut être sulfoné. Après analyse des résultats, on constate que la présence en soufre ainsi que l'acidité du catalyseur sont très faibles. Cela est certainement dû à une recondensation des vapeurs de SO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La troisième est celle qui a été choisie pour la suite des sulfonations. La silice est introduite dans une colonne qui est traversée par un flux continu de fumée d'acide sulfurique fumant (Figure 53).



**Figure 53: Montage pour la sulfonation de MCM-41**

Environ 50 mL d'oléum (acide sulfurique fumant) sont introduits dans un ballon. De l'argon est mis à buller dans l'acide afin de faire monter la fumée. Un piège anhydre est placé en amont du ballon afin d'éviter tout retour d'acide imprévu. Une colonne en verre contenant la MCM-41 contenant des groupements phényles (MCM-41-f) est placée au-dessus du ballon. La silice repose sur le fritté 1, elle est traversée par la fumée de l'acide sulfurique fumant, et est retenue dans la colonne, par le fritté 2. Cette fumée traverse le fritté 2 pour aller dans le piège à eau en sortie de colonne. Un indicateur coloré, l'hélianthine, est placé dans le piège à eau. En début de réaction, il est orange puis vire au rose lorsque la solution devient acide. Le virage peut prendre plusieurs heures indiquant que la MCM-41-f en cours de sulfonation, consomme totalement les vapeurs d'acide sulfurique ( $\text{SO}_3$ ); il indique donc la fin de réaction produisant la matériau noté MCM-41-f- $\text{SO}_3\text{H}$ . Deux témoins de couleur servent de référence.

La MCM-41-f-SO<sub>3</sub>H est ensuite lavée à l'éthanol (3 X 50 ml) et à l'acétone (2 X 50 mL). La MCM-41-f-SO<sub>3</sub>H est ensuite séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. L'échantillon est ensuite caractérisé par ATG.

Il est indispensable d'utiliser un acide sulfurique fumant frais, sinon celui-ci dégagera moins de fumée et la sulfonation n'aura pas lieu. Ce problème a été rencontré avec un acide sulfurique fumant plus ancien.

### **3) Synthèse des catalyseurs à base d'Aerosil® 200**

Afin d'étudier l'impact des pores dans nos systèmes PIC, nous nous sommes intéressés à un autre type de silices non poreuses : l'Aerosil® 200. Le mode opératoire pour le greffage des groupements fonctionnels sur l'Aerosil® 200 est sensiblement le même que celui des greffages sur la MCM-41. Pour le greffage, nous nous sommes intéressés à la voie II (greffage simultané de la chaîne alkyle et du groupement thiol). Afin d'être sûr de bien fonctionnaliser toute la surface spécifique, nous avons utilisé un excès des deux silanes. Pour 1 g d'Aerosil® 200, nous avons utilisé 4,3 mmol de mercaptopropyltriméthoxysilane et 17.2 mmol de triméthoxyalkylsilane.

Les étapes de lavages, séchages et oxydations sont exactement les mêmes que celles décrites précédemment dans la partie Synthèse des catalyseurs à base de MCM-41 (- 70 -).

### **4) Synthèse des catalyseurs à base de silice Z1165MP**

Afin d'étudier l'impact de la présence de pores dans les particules dans nos systèmes PIC, nous nous sommes intéressés à un autre type de silice non poreuse : Z1165MP. Le mode opératoire pour le greffage des groupements fonctionnels sur la Z1165MP est sensiblement le même que celui des greffages sur la MCM-41. Pour le greffage, nous avons réalisé la voie III (greffage du groupement thiol puis de la chaîne alkyle). En effet, les tests effectués sur la MCM-41 ont montré que la voie III étaient la plus intéressante (nous expliquerons ces raisons dans les parties Synthèse et caractérisation des catalyseurs et Résultats catalytiques). Pour 1 g de Z1165MP, nous avons utilisé 20 mmol de mercaptopropyltriméthoxysilane et 20 mmol de triméthoxyalkylsilane.

Les étapes de lavages, séchages et oxydations sont exactement les mêmes que celles décrites précédemment dans la partie « Synthèse des catalyseurs à base de MCM-41 » (- 70 -).

## 5) Synthèse de nanoparticules de carbone

En parallèle de cette étude, des nanoparticules de carbone ont été synthétisées. L'objectif était d'utiliser un autre support : le carbone. En effet, ces particules ont une structure et une taille différente de la silice. De plus le carbone ne s'hydrolysant pas, les nanoparticules de carbone sont plus stables que celles de silice.

### *a) Synthèse des particules*

Tout d'abord, du résorcinol (2.5 g) et de la TEAH<sub>3</sub> (5.5 g) sont ajoutés à un mélange éthanol / eau (100 mL / 250 mL). Le mélange est agité 30 min à température ambiante. Puis du CTAB (2.5 g) est ajouté au mélange, le mélange est de nouveau agité 30 min à température ambiante. Du formaldéhyde (3.8 mL) est ensuite ajouté au mélange. Celui-ci est agité 2 min à température ambiante, puis du TEOS (12.5 mL) est ajouté. Le mélange est ensuite agité 24 h à température ambiante. Puis il est placé dans un autoclave et chauffé 24 h à 80°C.<sup>[69]</sup>

Le mélange est ensuite filtré et lavé sous vide. Une poudre rouge est obtenue. Après séchage pendant une nuit à l'étuve, le mélange est carbonisé à 550°C pendant 6 h sous flux d'azote afin d'éliminer les résidus de tensioactif. L'azote est utilisé pour avoir une atmosphère inerte. En effet, si de l'air était utilisé, l'oxygène réagirait avec le carbone et le carbone disparaîtrait sous forme de CO<sub>2</sub>.

La silice des nanoparticules doit être retirée. Pour cela, les particules sont mises en suspension dans de l'acide fluorhydrique (HF à 15 %) pendant une nuit. Le mélange est ensuite filtré sous vide et lavé à l'eau puis à l'éthanol. Avant la filtration, de l'eau est ajoutée dans le Büchner afin de diluer HF. Une poudre noire est récupérée et séchée à l'étuve pendant une nuit.<sup>[134]</sup>

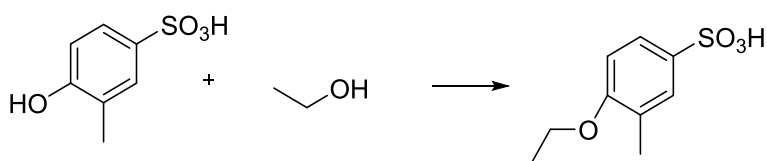
### *b) Sulfonation des nanoparticules de carbone*

L'objectif de cette étape est de sulfoner les nanoparticules de carbone. Les fonctions acides SO<sub>3</sub>H auront un effet catalytique recherché pour notre projet. 5 g de nanoparticules de carbone récupérés sont introduits dans de l'oléum (acide sulfurique fumant). Le mélange est agité 24 h. Deux températures différentes (température ambiante et 130°C) ont été testées dans le but de

comparer les différences de sulfonation. Puis les particules sont filtrées et lavées sous vide. La poudre noire obtenue est séchée une nuit à l'étuve à 80°C. Afin de simplifier la compréhension du manuscrit nous avons appelé NC-TA les nanoparticules faiblement sulfonées (sulfonation à température ambiante) et NC-130 les nanoparticules fortement sulfonées (sulfonation à 130°C).

### *c) Greffage de chaîne alkyle sur les nanoparticules*

L'objectif de cette étape est d'équilibrer la balance hydrophile / hydrophobe des nanoparticules. En effet, les fonctions SO<sub>3</sub>H augmentent l'hydrophilicité des particules. Les chaînes alkyles vont augmenter l'hydrophobicité afin que les particules puissent se mettre à l'interface. Ces chaînes alkyles proviennent d'alcools simples. En fonction des réactifs de départ, il est possible de greffer des chaînes alkyles plus ou moins longues (Figure 54). Dans cette étude, seuls l'éthanol et le dodécanol ont été testés. 5 g de nanoparticules de carbone, préalablement sulfonées, sont mises en suspension dans un excès d'alcool (100 mL). Le mélange est porté à reflux (80°C pour l'éthanol et 180°C pour le dodécanol) pendant 24 h. Puis les particules sont filtrées et lavées sous vide. La poudre noire obtenue est séchée une nuit à l'étuve à 80°C.



**Figure 54: Greffage de chaînes alkyles sur les nanoparticules de carbone**

Après avoir synthétisé les catalyseurs, il faut maintenant les caractériser. Cette caractérisation a deux objectifs. Tout d'abord vérifier que la synthèse et les greffages ont bien fonctionné. Mais cela permet aussi de comprendre les différences de réactivité et ainsi pouvoir améliorer le procédé.

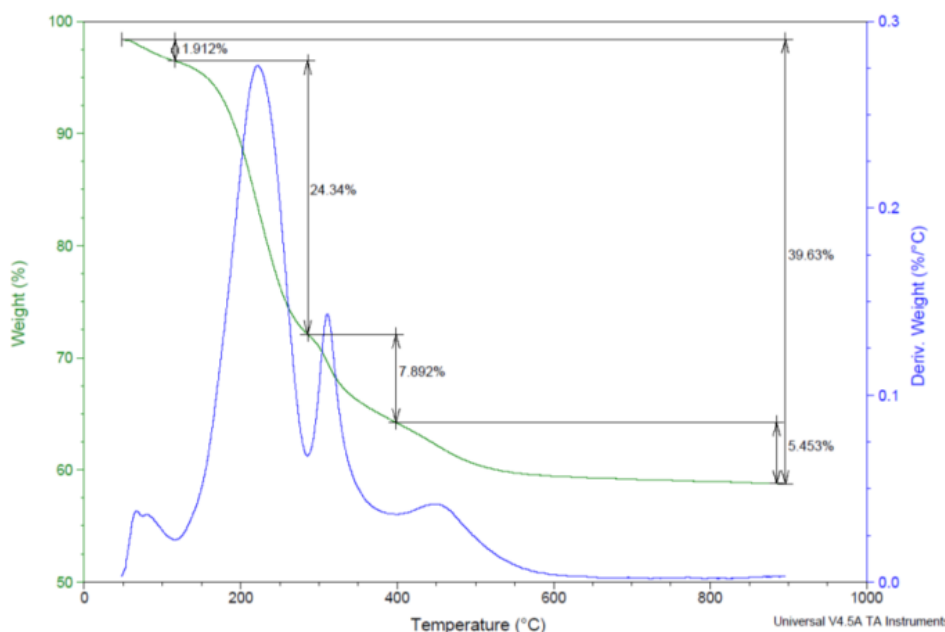
## **IV.3 Caractérisation des catalyseurs**

Dans cette partie, nous nous intéresserons uniquement aux méthodes utilisées dans l'étude pour caractériser nos catalyseurs. En effet, ces caractérisations sont indispensables pour comparer les

catalyseurs entre eux. Mais également pour comprendre les différences de stabilités d'émulsions et d'activité catalytique.

## 1) L'ATG

L'analyse thermogravimétrique ou ATG est une méthode de caractérisation de solide qui consiste à chauffer un échantillon et à observer sa perte de masse en fonction du temps. Il s'agit d'une méthode destructive ne nécessitant qu'une dizaine de milligramme. Le fait de chauffer l'échantillon de température ambiante jusqu'à 900°C, enlève les résidus de solvants, tensioactifs ainsi que toutes fonctions organiques greffées. Si bien que la masse finale ne correspond qu'à la silice pure. Dans le but d'avoir une meilleure visibilité des différentes pertes de masse, la courbe dérivée est également insérée (Figure 55). La dérivée permet de souligner les différents changements de pentes de l'ATG.<sup>[87]</sup>



**Figure 55: ATG (en vert) et sa dérivée (en bleu) de MCM-41 avant extraction du tensioactif**

Dans le cas des solides mésoporeux, on distingue quatre grandes pertes de masse :

- 30~140°C : Cette perte de masse correspond à l'évaporation du solvant. Dans le cas d'une MCM-41, cette valeur correspond à la perte en eau. Cette perte en eau peut varier suivant l'hydrophobicité de la molécule. Mais aussi des conditions de stockage. Ainsi un

échantillon sortant directement de l'étuve ne contiendra que très peu d'eau par rapport à un resté à l'air libre.

- 140~350°C : Cette perte de masse correspond principalement à l'élimination du tensioactif. Pour une MCM-41, cette perte est en général de 30 à 35%. Dans le cas de cette thèse, il s'agira du CTATos
- 350~600°C : Cette perte de masse correspond en grosse partie à la dégradation des fonctions organiques greffées sur la silice. Dans le cas de cette thèse, il s'agira de chaînes alkyles, de groupements phényle ou encore de fonction  $C_3-SO_3H$ . Il y a aussi de la perte d'eau due à la condensation des groupements silanol.
- > 600°C : Cette perte de masse correspond uniquement à la condensation des silanols de surface qui libèrent une molécule d'eau pour deux Si-OH.

Cette méthode a été beaucoup utilisée dans cette thèse lors de la synthèse des catalyseurs. Tout d'abord elle a permis de savoir s'il restait du tensioactif après extraction de celui-ci. Après greffage, l'ATG nous permet de savoir si celui a bien fonctionné. En effet, la perte de masse entre 400 et 600°C est liée au composés greffés. Puis en comparant ces différentes perte de masse, on a pu obtenir un taux de greffage.

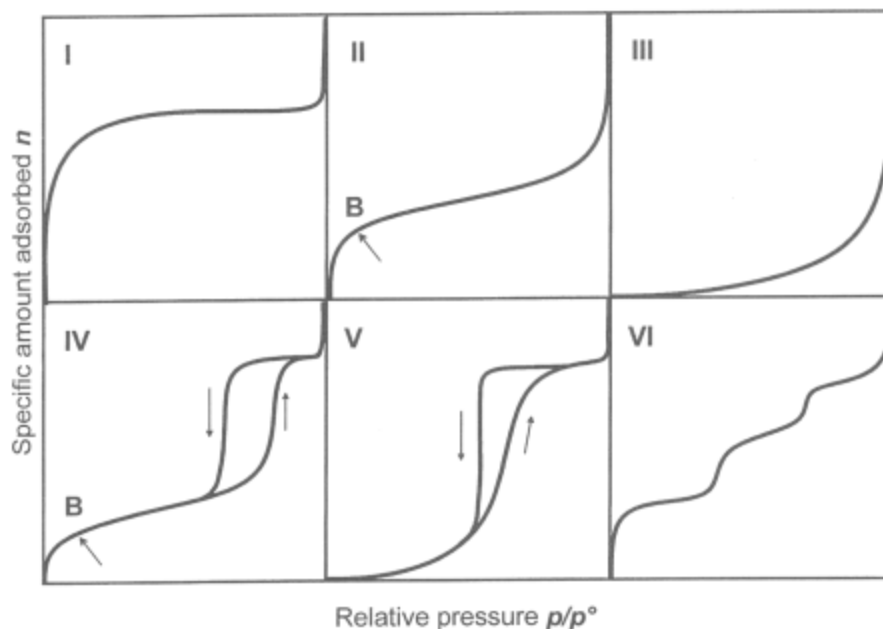
Dans le cas des nanoparticules de carbone, l'ATG nous montre qu'il n'y a plus de silice résiduelle : en effet en fin d'ATG, la perte de masse est de 100%.

## 2) La BET

La BET, ou encore méthode Brunauer, Emmett et Teller, est une technique permettant d'obtenir beaucoup d'informations sur la porosité, le volume poreux et la surface spécifique des matériaux poreux.<sup>[135]</sup> Cette méthode non destructive est basée sur l'adsorption d'azote à la température de liquéfaction de ce gaz, c'est-à-dire 77K. Après extraction du tensioactif, environ 100 mg de silice sont prétraités sous vide pendant une nuit à 80 - 130°C. Cela permet d'éliminer les traces de solvants présents dans l'échantillon qui risqueraient d'abîmer l'appareil pendant la mesure. Mais surtout, le solvant risque de prendre place dans les pores et la BET donnera donc une mesure erronée du volume des pores de la silice mésoporeuse. Le tube contenant l'échantillon est introduit dans un bain d'azote liquide et mis sous vide. De l'azote gazeux est ensuite rajouté par petites quantités dans le tube contenant l'échantillon de silice. La variation de pression mesurée



nous permet d'obtenir l'isotherme correspondante. Il existe 6 types d'adsorption dans la nomenclature UIPAC (Figure 56).<sup>[135-136]</sup>

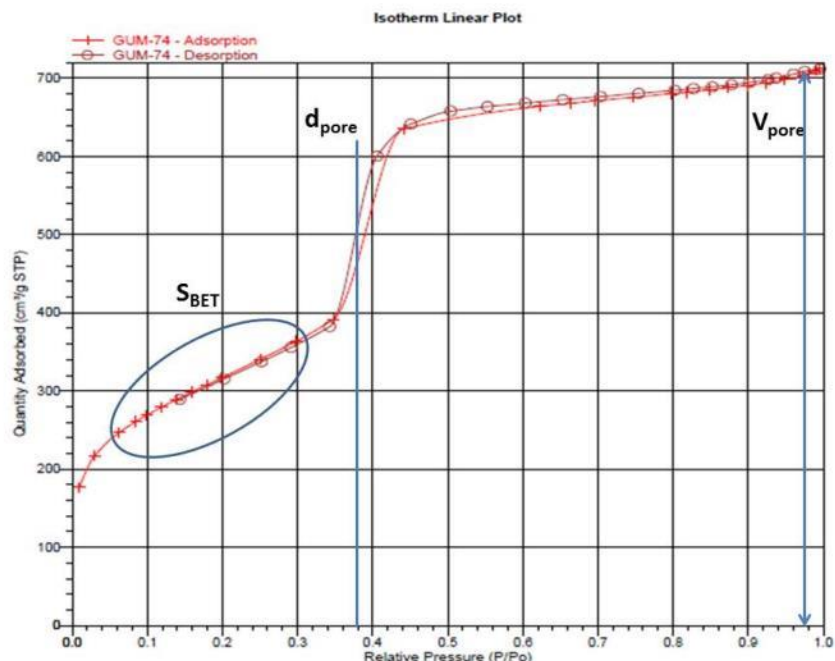


**Figure 56: Nomenclature IUPAC d'isotherme d'adsorption. I : Matériaux microporeux (eg. Zéolite, carbone activé). II : Matériaux non poreux (eg. Alumine et silice non poreux). III : Matériaux non poreux et qui ont une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé (eg. Graphite/eau). IV : Matériaux mésoporeux (eg. Alumine et silice mésoporeuse). V : Matériaux poreux et qui ont une faible interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé (eg. Carbone activé/eau). VI : Matériaux ayant une surface homogène (eg. Graphite/Kr et NaCl/Kr).<sup>[137]</sup>**

La MCM-41 a un isotherme de type IV. Trois augmentations de pression peuvent être observées : à faible, moyenne et haute pression relative. Ces augmentations sont dues respectivement au remplissage des micropores, mésopores et volume inter-grain. L'isotherme montre une boucle d'hystérésis liée à la différence des mécanismes de vidage et de remplissage. En effet, le remplissage s'effectue couche par couche, tandis que le vidage se fait par le déplacement d'un ménisque d'azote liquide.

La Figure 57 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'une MCM-41 après extraction du tensioactif.



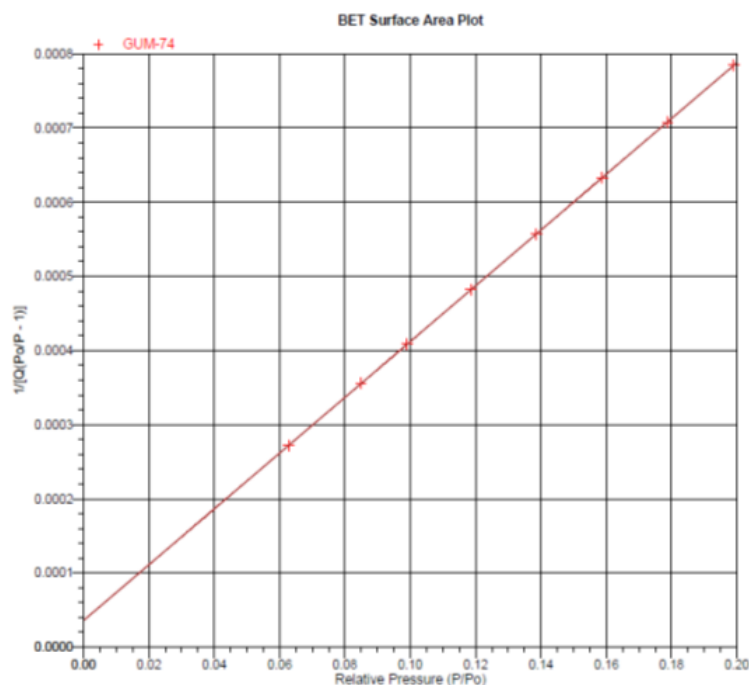


**Figure 57: Isotherme d'adsorption et de désorption d'une MCM-41 sans tensioactif**

#### *a) La Méthode BET-plot*

La méthode BET est basée sur le mécanisme d'absorption multicouche de Langmuir. Pour couvrir toute la surface, les molécules d'azote forment tout d'abord une première couche simple, puis plusieurs couches.<sup>[138]</sup> En traçant  $\frac{p}{[V_a \cdot (p - p_0)]}$  fonction de  $\frac{p}{p_0}$  avec  $\frac{p}{p_0}$  appartenant à l'intervalle  $[0.05 ; 0.25]$  (Figure 58), on obtient la surface spécifique et le volume de gaz adsorbé dans une monocouche. Dans notre cas, la surface spécifique  $S_{BET}$  est plus utilisée, elle est en général de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Comme pour les volumes de gaz adsorbé, cette surface prend en compte la porosité et la surface extérieure. La surface extérieure peut être obtenue par le t-plot (cf. paragraphe suivant), mais en réalité, elle est négligeable devant la surface des pores (environ  $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , *ie.* 4%). La courbe permet également d'obtenir le facteur C. Cette constante traduit l'affinité de l'adsorbant (gaz  $\text{N}_2$  dans le cas présent) avec la silice de surface. Plus la valeur de C est élevée et plus l'affinité entre la surface et le  $\text{N}_2$  est forte. Dans le cas de notre étude, le facteur C est très important : il nous renseigne sur l'hydrophobicité de notre solide. En effet, les fonctions silanol de surface sont polaires et une surface qui en est couverte est polaire. Quand les molécules d'azote s'adsorbent sur de telles surfaces, leur nuage électronique est déformé. Les molécules de  $\text{N}_2$  acquiert alors un moment dipolaire induit. La présence de ces dipôles, constant

et induit, crée une interaction qui augmente l'affinité de l'azote avec les pores de surface. La valeur de C augmente par la même occasion. L'intensité de cette interaction dépend de deux facteurs : le nombre de silanol et l'orientation. En effet, cette interaction augmente lorsque les silanols sont orientés perpendiculairement à la surface et lorsqu'ils sont parallèles entre eux. Le facteur C d'une silice précipitée est environ 230, celui d'une MCM-41 extraite (sans tensioactif) est d'environ 100.<sup>[87]</sup> Le facteur C d'une MCM-41 est bien inférieur à 100 si la surface est occupée par des fonctions hydrophobantes, tels que des organosilanes, ou encore un reste de tensioactif (dû à une extraction imparfaite) masquant les fonctions silanol. Nous illustrerons ces différentes possibilités plus loin dans le manuscrit (Figure 77: facteur C en fonction de la perte de masse).



**Figure 58: Diagramme de la fonction BET d'une MCM-41 après extraction du tensioactif**

### *b) La Méthode t-plot*

Le t-plot est une représentation du volume adsorbé  $V_A$  en fonction de paramètres standard. Shull propose d'utiliser l'épaisseur des couches d'adsorption pour convertir la pression relative  $p/p_0$  en épaisseur  $t$ . Une silice standard non poreuse est utilisée. De cette isotherme standard on peut calculer une valeur de  $t$  en nanomètre (Équation 4).<sup>[139],[140]</sup>

$$T = \frac{V_a}{V_m} * 0.354$$

#### Équation 4: Formule de Shull

Dans cette équation,  $V_a$  est le volume adsorbé,  $V_m$  le volume de la monocouche et 0.354 la valeur correspondante à l'épaisseur d'une monocouche de  $N_2$ . Le t-plot d'une MCM-41 standard est présent ci-après (Figure 59). Il y a deux portions linéaires auxquelles on peut faire correspondre deux fonctions linéaires. La première pour  $t < 0.5$  donne des informations sur la microporosité. Tandis que la deuxième, pour  $t > 1$  nous renseigne sur la porosité externe.

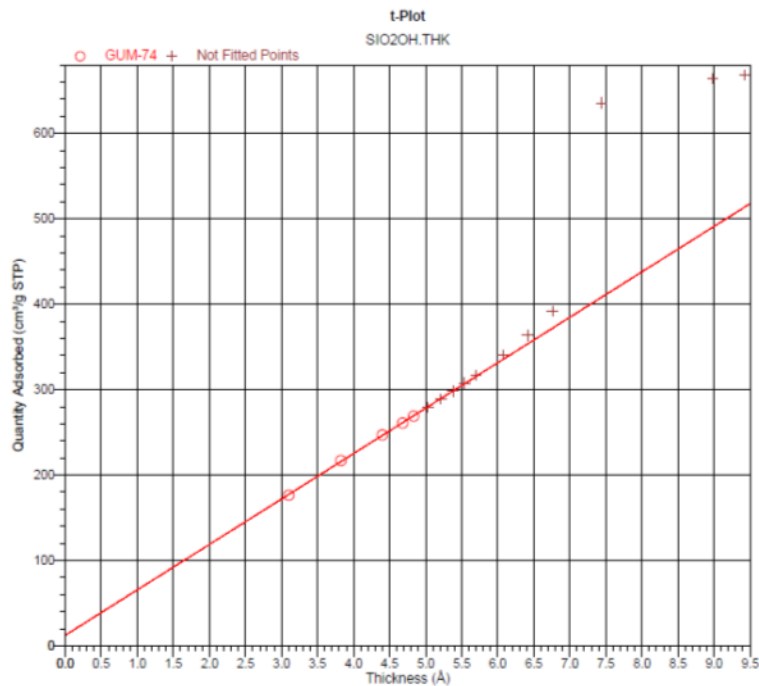


Figure 59: t-plot d'une MCM-41 extraite

Le volume des pores est très important pour les matériaux, cela nous permet, par exemple, de comparer le volume de pores avant et après greffage et ainsi savoir si le greffage a fonctionné et si celui-ci a eu lieu à l'intérieur ou à l'extérieur des pores.

#### c) Mesure du Diamètre des pores

Le diamètre des pores peut être calculé en utilisant différentes méthodes. Cela dépend de la taille des pores espérée (micro ou mésoporeux). L'objectif de cette méthode est d'obtenir une relation

entre la taille des pores et la pression relative. Horvath et Kawazoe ont mis au point une méthode pour la mesure des micropores ( $D < 2$  nm). La distribution par taille des pores et la pression relative sont liées par un potentiel moyen à l'intérieur des pores.<sup>[141]</sup> Cette méthode donne un volume de pores d'environ 3.5 nm. Nous verrons la méthode BJH dans le paragraphe suivant.

Pour les échantillons mésoporeux, Barrett, Joyner et Halenda ont développé une méthode à partir de la condensation capillaire présente dans les isothermes de type IV. A faible pression relative, l'adsorption d'azote apparaît couche par couche. A une certaine pression relative, l'azote commence à se condenser à l'intérieur des pores et crée un ménisque.<sup>[142]</sup> Cette méthode est précise pour des pores supérieurs à 7 nm alors qu'elle sous-estime d'environ 0.7 nm dans la gamme de taille 2 à 4 nm qui nous intéresse.

### 3) DRX

Cette technique consiste à analyser la diffraction d'un rayon X monochromatique passant à travers un plan de mailles régulières. Le motif de diffraction provient de l'arrangement des pores en structure hexagonale 2D. Le cristal peut se décrire comme un empilement de plans d'atomes en général mais ici de pores créant des interférences avec les rayons X selon la direction d'observation. Alors que dans le cas d'un miroir classique, la lumière est réfléchi quelle que soit la valeur de l'angle  $\theta$  du faisceau incident. Cette observation n'est plus vérifiée pour le phénomène de diffraction : compte tenu de la similarité entre la longueur d'onde et les distances interatomiques, la réflexion n'a lieu que pour certaines orientations des plans atomiques du cristal. Cette condition est définie par la loi de Bragg. Si  $d_{hkl}$  est la distance interplanaire (avec h, k et l les indices de Miller du plan considéré) et  $\theta$  l'angle du faisceau incident, alors la différence de marche du faisceau A par rapport au faisceau B est proportionnelle à  $2d_{hkl} \sin\theta$ . Le faisceau réfléchi sera en phase si la différence de marche est proportionnelle à la longueur d'onde  $\lambda$ .<sup>[135]</sup> Il y aura alors création d'interférences constructives et un signal pourra être détecté. La loi de Bragg (Équation 5) s'écrit :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

**Équation 5: Loi de Bragg**

Il est à noter que les réflexions d'ordre élevé ( $n > 1$ ) ne pourront pas se distinguer de celles provenant des plans d'indices ( $nh, nk, nl$ ) et on utilise la relation de Bragg (Équation 6) sous la forme :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

#### Équation 6: Loi de Bragg simplifiée

Pour une longueur d'onde donnée ( $\lambda$  constant) et un angle d'incidence  $\theta$  donné, on peut en déduire  $d_{hkl}$  qui est directement fonction des indices de Miller du plan ( $hkl$ ) considéré et des paramètres de mailles. Dans notre étude, toutes les DRX seront effectuées pour la longueur d'onde  $\lambda = 1.54$  Angström. Par exemple, en symétrie cubique,  $d_{hkl}$  peut s'écrire par la relation (Équation 7):

$$d_{hkl} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2}$$

#### Équation 7: Paramètres de mailles

A partir de la connaissance de la position de plusieurs plans réticulaires ( $hkl$ ) et de leur indexation, il sera possible de déduire la valeur des paramètres de maille et ainsi la nature du système cristallin considéré. (Figure 60)<sup>[135]</sup>

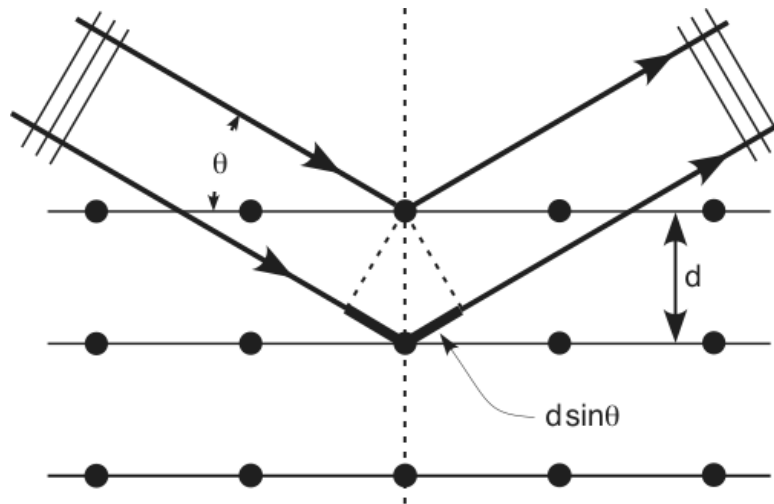


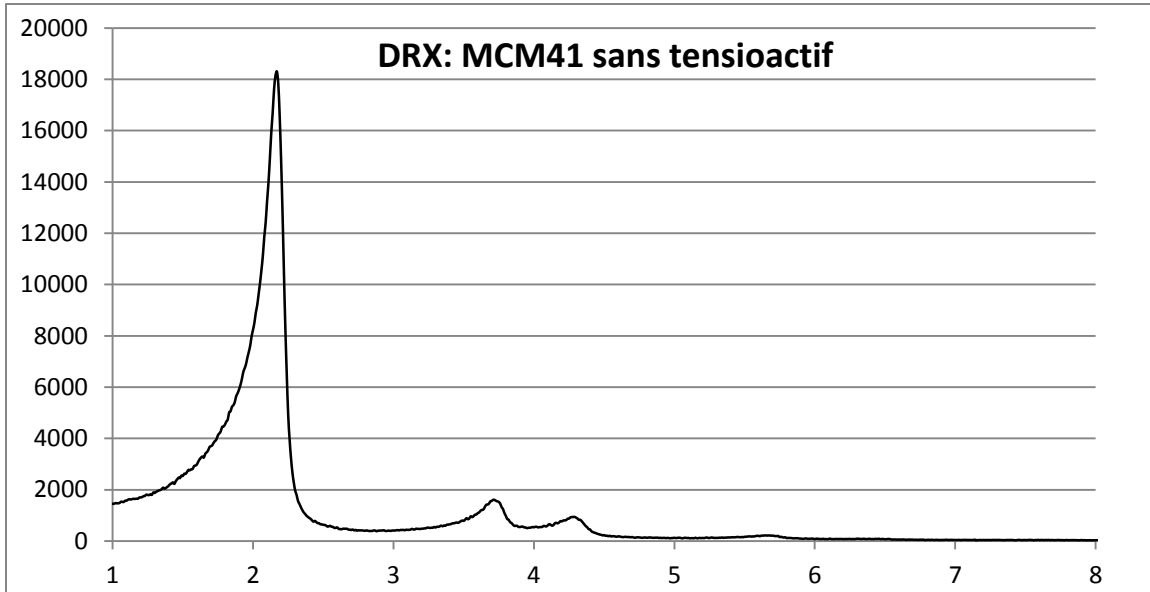
Figure 60: Réflexion de Bragg à partir de plans atomiques séparés par la distance  $d$

Dans le cas d'une structure hexagonale 2D (symétrie P6mm), la notation cristallographique habituelle est :  $a = b$  ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ . De plus la distance entre 2 plans d'une même maille est définie par ses indices de Miller (h, k, l). Le paramètre de maille est relié aux indices de Miller par l'équation suivante (Équation 8):

$$\left( \frac{1}{d_{hkl}^2} \right) = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

**Équation 8: Paramètre de maille**

Les Équation 7 et Équation 8 nous permettent de vérifier l'arrangement 2D en calculant le ratio des distances de mailles, obtenu par la position des pics dans le diffractogramme. Le ratio entre  $d_{200}$  et  $d_{100}$  est généralement de 0.5. Le ratio entre  $d_{110}$  et  $d_{100}$  est de  $\sqrt{3}$ . L'ensemble du diffractogramme est mesuré pour  $2\theta$  compris entre 0.5 et  $70^\circ$ . Cependant les valeurs des  $2\theta$  des pics caractéristiques pour la MCM-41 sont bien inférieures à  $10^\circ$ . En effet, il s'agit d'arrangement de pores éloignés de 3 à 4 nm les uns des autres plutôt que d'atomes éloignés de 0.2 -0.3 nm. Les angles de diffraction sont donc plus petits (voir la loi de Bragg) et les mesures seront effectuées entre 0.5 et  $10^\circ$ .



**Figure 61: Diffractogramme typique d'une MCM-41 après extraction du tensioactif**

Les diffractogrammes des silices mésoporeuses ont 4 pics principaux à environ :  $2\theta = 2.1^\circ$  ;  $3.7^\circ$  ;  $4.3^\circ$  et  $5.6^\circ$ . Ces valeurs correspondent respectivement à des diffractions de plan (100) ; (110) ; (200) et (210). Il y a également un cinquième pic à environ  $20^\circ$ . Mais il ne s'agit pas d'un pic de diffraction, mais d'un pic de diffusion lié à la distance Si-Si dans des structures amorphes. Le paramètre de maille  $a$  peut donc être calculé pour obtenir la distance entre les centres de deux pores adjacents. Dans notre cas  $h = k = l = 1$  on obtient alors l'Équation 9. Le paramètre de maille d'une MCM-41 est en général compris entre 4.7 et 4.9nm.<sup>[87]</sup>

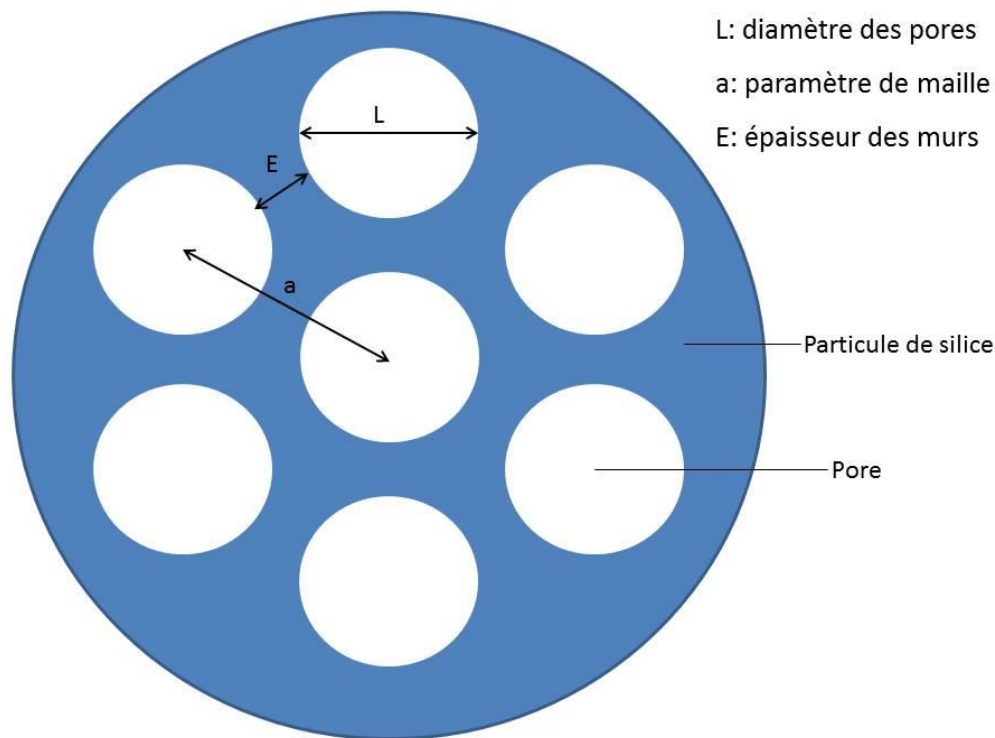
$$a = 2 * \frac{d}{\sqrt{3}}$$

#### **Équation 9: Paramètre de maille simplifié**

En obtenant la taille des pores  $L$  (Figure 62) par BET, on en déduit l'épaisseur des murs  $E$  (Équation 10)

$$E = (a - L)$$

#### **Équation 10: Epaisseur des murs**



**Figure 62: Solide mésoporeux**

L'épaisseur des murs est un paramètre important pour nos matériaux. Plus le mur est épais et plus la structure de la MCM-41 sera stable hydrothermalement. Son épaisseur dépend aussi de l'épaisseur du dépôt organique greffé à l'intérieur des pores.<sup>[143]</sup>

#### **4) Mesure de l'acidité des catalyseurs**

L'acidité des catalyseurs, que l'on exprime en mmol de  $H^+$  par gramme de catalyseur est un élément indispensable dans la caractérisation des catalyseurs. En effet, elle va permettre de calculer le TON (Turn Over Number) du catalyseur dans la réaction. Le TON permet de comparer l'efficacité des catalyseurs entre eux et ainsi voir lequel a les émulsions de Pickering les plus efficaces.

Pour déterminer cette acidité, plusieurs méthodes ont été testées afin de déterminer la plus fiable. La méthode que nous avons retenue est un dosage pH-métrique. Le catalyseur est titré par une solution aqueuse de NaOH (~ 0.01 M). A cause de son hydrophobicité, la silice se disperse très mal en solution aqueuse, le titrage n'est pas possible car le mélange n'est pas homogène. Pour



éviter ce problème, la silice est mise en suspension dans une solution EtOH / H<sub>2</sub>O – 80 / 20. Le mélange obtenu est homogène.

Un appareil automatique (titrage pH-métrique : qui détermine les sauts de pH) a été utilisé. Cet appareil nous permet d'obtenir graphiquement le point d'équivalence et en déduire ainsi l'acidité du catalyseur.

### **5) Analyse élémentaire carbone-soufre des catalyseurs**

Cette technique de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les espèces moléculaires ou dans les matériaux. Les échantillons subissent une minéralisation complète en solution aqueuse, via une attaque acide oxydante à chaud (en présence d'acide fluorhydrique pour dissoudre la silice dans le cas de nos matériaux). Le dosage s'effectue ensuite soit sur un appareil à émission atomique à plasma et couplage inductif soit sur un appareil à absorption atomique.

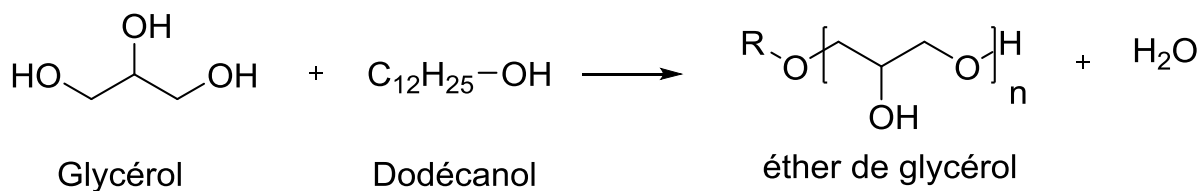
Les éléments recherchés sont principalement le carbone, l'azote, l'hydrogène, le soufre et le silicium. On obtient ainsi les teneurs massiques en éléments, avec une précision de 0.5% pour tous, à l'exception du carbone et du silicium, pour lesquels la précision est respectivement de 0.3 et de 0.8%. Les résultats sont ensuite présentés sous forme de rapports molaires, généralement en moles d'espèces présentes / mole de silicium.

Après avoir synthétisé, puis caractérisé les catalyseurs, ils ont été testés en condition réelle, c'est-à-dire dans un milieu réactionnel biphasique afin de comparer leur capacité à former une émulsion de Pickering d'une part et comparer leur activité catalytique d'autre part.

## **IV.4 Test catalytique**

### **1) Réaction cible**

L'objectif de cette réaction est la synthèse d'éthers de glycérol à partir de dodécanol et de glycérol (Figure 63).



**Figure 63: Synthèse d'éthers de glycérol à partir de dodécanol et de glycérol**

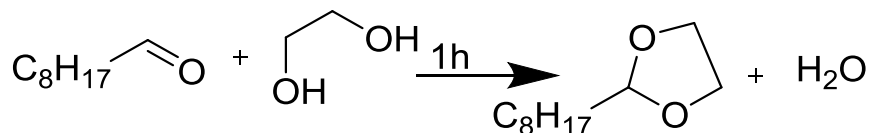
Le glycérol (4 g – 43 mmol) est mis en présence de dodécanol (1 g – 5,4 mmol). Le catalyseur est ensuite introduit (catalyseur / masse totale : 1% g / g) dans le milieu réactionnel. Le mélange est placé sous agitation et sous vide léger grâce à un appareil de Dean-Stark. Cette méthode est utilisée afin d'empêcher l'eau recondensée au cours de la réaction de retourner dans le milieu réactionnel. Puis le mélange est chauffé 12 heures à 150°C. En fin de réaction, une émulsion est obtenue. Afin de « casser » l'émulsion en fin de réaction, 15 mL d'un mélange MeOH / THF (50/50) sont ajoutés au milieu réactionnel. Puis le catalyseur est séparé de la phase liquide par centrifugation (15 minutes à 9000 tours par minute) puis environ 1.2 g de la phase liquide sont prélevés pour la CPG (Chromatographie Phase Gazeuse). La quantité de MeOH / THF ajoutée n'est pas définie précisément préalablement. Mais la quantité rajoutée doit être notée scrupuleusement afin d'obtenir des résultats de CPG précis.

Comme nous l'avons vu précédemment, la caractérisation des produits de la réaction d'éthérification du glycérol est très complexe (II.12 Réaction cible page - 53 -).<sup>[129]</sup> C'est pourquoi il a été décidé de faire une première sélection des catalyseurs sur des réactions modèles. Les deux réactions mises en place sont : l'acétalisation du nonanal<sup>[54]</sup> et l'hydrolyse de l'ester de glycerol.<sup>[132]</sup>

## 2) Réaction modèle

### a) Acétalisation

L'objectif de cette réaction est d'acétalyser un aldéhyde (nonanal) par de l'éthylène glycol (Figure 64).

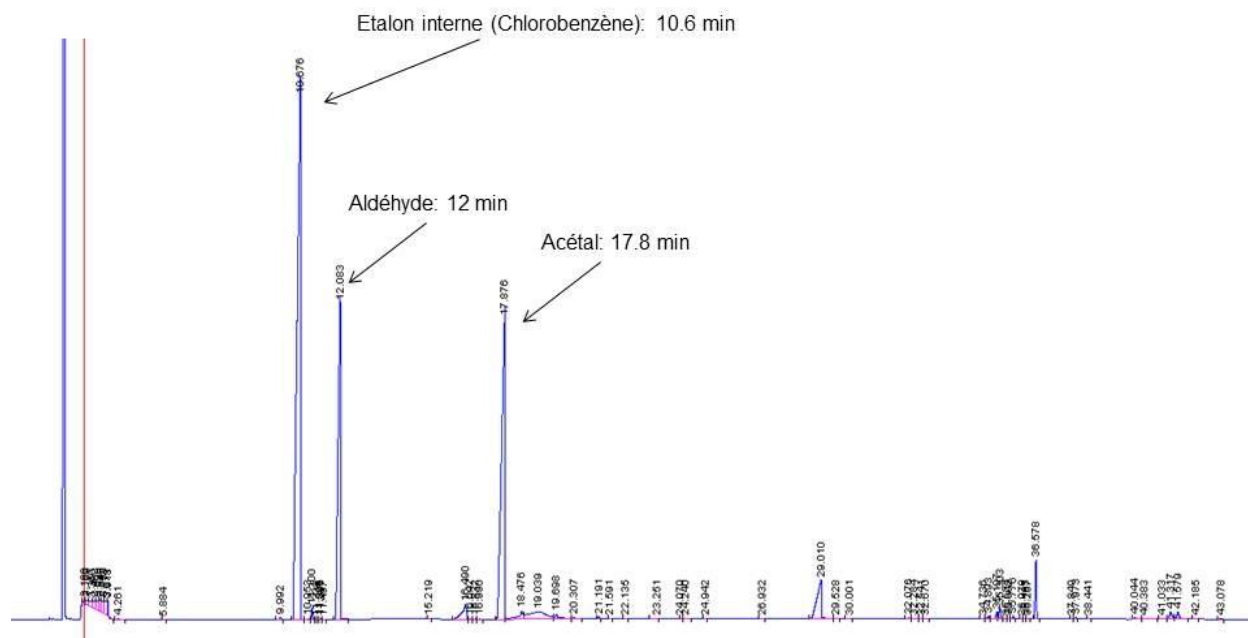


**Figure 64: Acétalisation du nonanal**

Cette réaction se fait avec en excès d'éthylène glycol (2 équivalents – 1.33 g) par rapport au nonanal (1 équivalent – 1.53 g). Le catalyseur est ensuite introduit (catalyseur/nonanal : 3% massique) dans le milieu réactionnel. Les réactifs puis le catalyseur sont introduits dans un tube pour homogénéiser. Une émulsion est créée au moyen d'un homogénéiseur (Fluka FA25), celui-ci tourne à 15000 tours par minute pendant 3 minutes dans les deux phases simultanément. Une fois l'émulsion créée, le mélange est transféré dans un réacteur.

Cette réaction a été effectuée à deux températures différentes : 90°C et 30°C pendant 1 h. En effet, à 90°C les conversions étant toutes très élevées, il était difficile de comparer les catalyseurs entre eux. De plus il était également intéressant de comparer les catalyseurs à plus faible température.

En fin de réaction, l'émulsion est « cassée » par ajout de THF (environ 12 - 15 g) puis le catalyseur est séparé de la phase liquide par centrifugation (15 minutes à 9000 tours par minute) puis environ 1.2 g de la phase liquide sont prélevés pour la CPG, auquel sont ajoutés environ 0.13 g d'étalon externe (chlorobenzène). Les quantités de THF et d'étalon interne ajoutées ne sont pas définies précisément préalablement. Mais la quantité rajoutée doit être notée scrupuleusement afin d'obtenir des résultats de CPG précis (Figure 65).



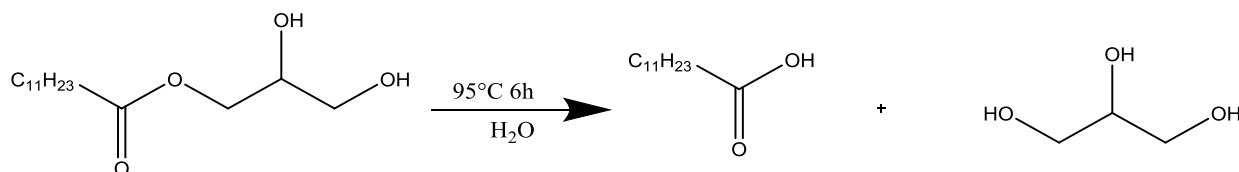
**Figure 65: Chromatogramme CPG en fin d'acétylisation du nonanal**

La Figure 65 représente un exemple de chromatogramme CPG de l'acétalisation du nonanal. En utilisant l'air des pics fournis par la GC, il est possible de déterminer la quantité d'aldéhyde et d'acétal présent à la fin de la réaction. On peut ainsi en déduire la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction. Puis en connaissant le nombre de  $H^+$  présent sur le catalyseur, on en calcule le TON (Equation 11).

$$TON = \frac{\text{quantité de produits formés}}{\text{nombre de sites acides}}$$

**Equation 11 : Formule du TON (Turn Over Number)**

**b) Hydrolyse de l'ester de glycérol**

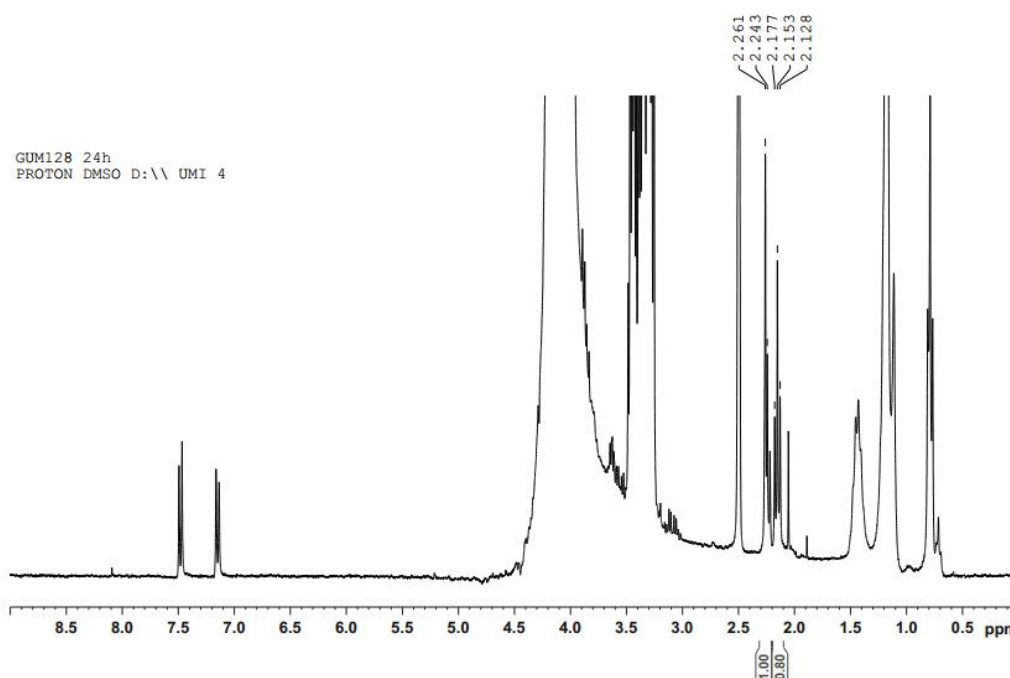


**Figure 66: Hydrolyse de l'ester de glycérol**

L'objectif de cette réaction est d'hydrolyser l'ester monolaurylglycéryl par de l'eau pour obtenir du glycérol et l'acide carboxylique correspondant.

Cette réaction se fait avec un excès d'eau. 1 g d'ester monolaurylglycéryl sont dispersés dans 3 mL d'eau. Le catalyseur est ensuite introduit (catalyseur/ester : 1% massique) dans le milieu réactionnel. La réaction se fait à 95°C pendant 6 h.

L'ester et l'acide seront dans la même phase ; tandis que le glycérol sera dans la phase aqueuse. Par RMN on va mesurer le ratio entre le pic de l'ester et celui de l'acide (Figure 67).



**Figure 67: Spectre RMN en fin de réaction d'hydrolyse de l'ester de glycérol**

Le premier triplet à 2,24 ppm correspond à l'ester, tandis que le triplet à 2,15 ppm correspond à l'acide. Le ratio entre ces deux triplets permet d'avoir la fraction molaire entre l'ester et l'acide. Dans le cas présent, il n'y a pas formation de coproduits, le rendement en acide est donc égal à la conversion d'ester.

## V Synthèse et caractérisation des catalyseurs

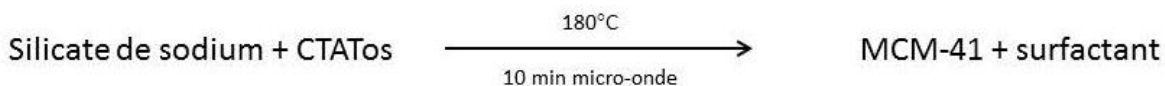
Lors de cette étude, de nombreux catalyseurs ont été synthétisés à partir de différents supports afin d'étudier l'impact de leur nature et de leur mode de préparation tant sur les caractéristiques comme la composition (teneur en soufre et carbone etc.), la porosité et l'acidité que sur l'activité catalytique et la stabilité des émulsions formées. Nous avons par exemple étudié l'effet de la nature des réactifs et l'ordre de greffage des fonctions. Enfin nous avons testé ces catalyseurs sur deux réactions chimiques modèles avant de les tester dans notre réaction cible : glycérol + dodécanol. Il s'agit de l'acétalysation d'un aldéhyde (nonanal) et l'hydrolyse d'un ester (monolauryl ester). Les réactifs des deux réactions modèles, tout comme ceux de la réaction cibles, ne sont pas miscibles.

### V.1 Synthèse des MCM-41

#### 1) Impact des différents temps de paliers et nombre d'extractions lors de la synthèse de MCM-41

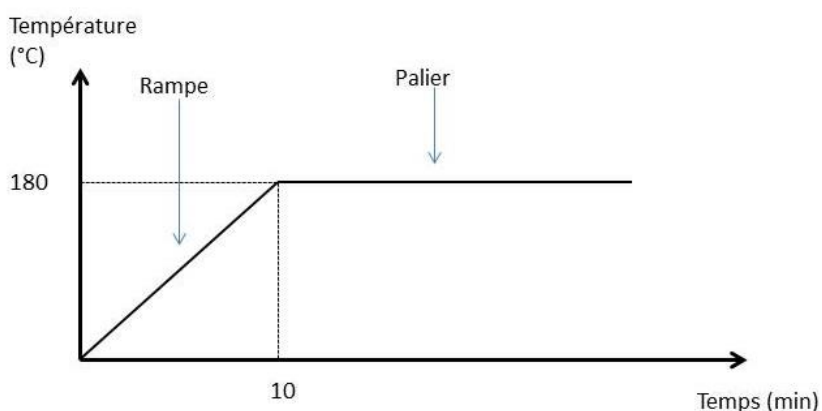
La synthèse des systèmes mésoporeux de type MCM-41 utilisant l'activation thermique assistée par micro-ondes était loin d'être optimisée au commencement de cette thèse. Son étude progressait en parallèle dans le groupe du professeur Bonneviot à Lyon. Nous avons donc des conditions expérimentales différentes puisque que l'appareillage micro-onde que nous avions à disposition à Shanghai ne permettait pas des montées en température aussi rapide qu'à Lyon. Cette étude récemment publiée<sup>[133]</sup> révèle qu'une dégradation partielle de la structure prend place lors de la synthèse si la montée en température n'est pas assez rapide. Or notre appareillage était bridé à une montée maximale de 10 minutes pour atteindre 180°C. Nous avons alors constaté que nos synthèses n'était pas aussi bonnes que celles obtenues avec des montées en moins de 2 minutes. Notre étude fut donc l'occasion de mieux analyser les effets d'une montée lente et d'un plateau en température prolongé à 1 heure.

La MCM-41 a été synthétisée à partir d'une solution de silicate de sodium et du CTATos (Figure 68) et une synthèse rapide utilisant un chauffage micro-onde. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale (Page- 64 -)



**Figure 68: Schéma de synthèse de la MCM-41**

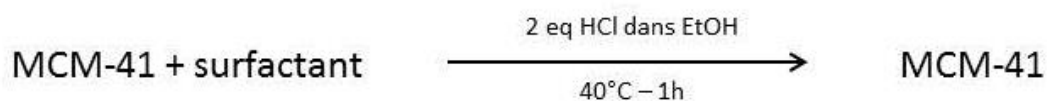
Pour chaque synthèse, le temps de montée en température (10 min) et la température de synthèse (180°C) sont restés identiques (Figure 69). Nous avons fait varier le temps de palier à 180°C, le nombre et le type d'extraction du tensioactif (extraction chimique vs. calcination). L'objectif étant de déterminer s'il y avait des différences sur la structure (extraction du tensioactif, structure cristallographique, propriétés physico-chimiques...). L'extraction chimique du tensioactif a lieu en présence de HCl en solution dans l'éthanol (0,4 M). La calcination se fait à 500°C avec une montée en température de 10°C/min.



**Figure 69: Schéma représentant la montée en température du micro-onde lors de la synthèse de la MCM-41**

Trois types d'extractions du tensioactif ont été effectués (Figure 70):

- 3 extractions chimiques (HCl en solution dans de l'éthanol) suivi de 12 h de séchage à 80°C
- 5 extractions chimiques (HCl en solution dans de l'éthanol) suivi de 12 h de séchage à 80°C
- 5 extractions chimiques + calcination jusqu'à 500°C suivi d'un rinçage à l'éthanol et de 12 h de séchage à 80°C



**Figure 70: Schéma de l'extraction chimique du tensioactif**

## 2) Temps de palier

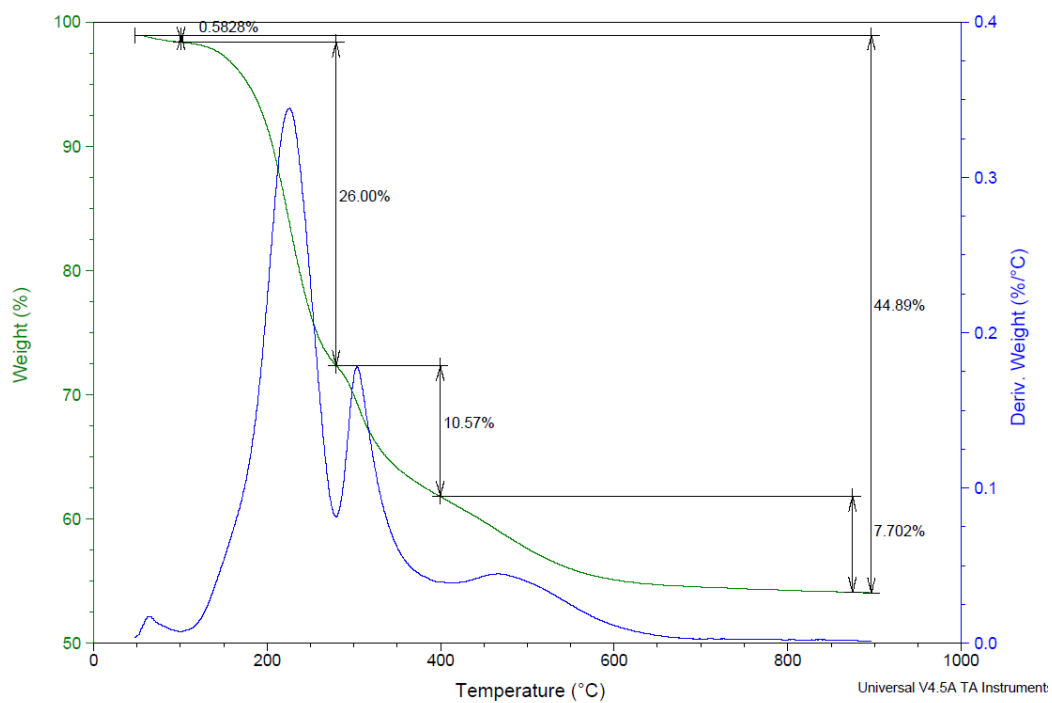
Trois types de synthèses ont été effectuées en faisant varier le temps de palier (Tableau 5). L'objectif de ces essais est de déterminer l'impact de la longueur du temps de palier sur les propriétés finales de notre silice.

**Tableau 5: conditions expérimentales utilisées lors de la synthèse des MCM-41**

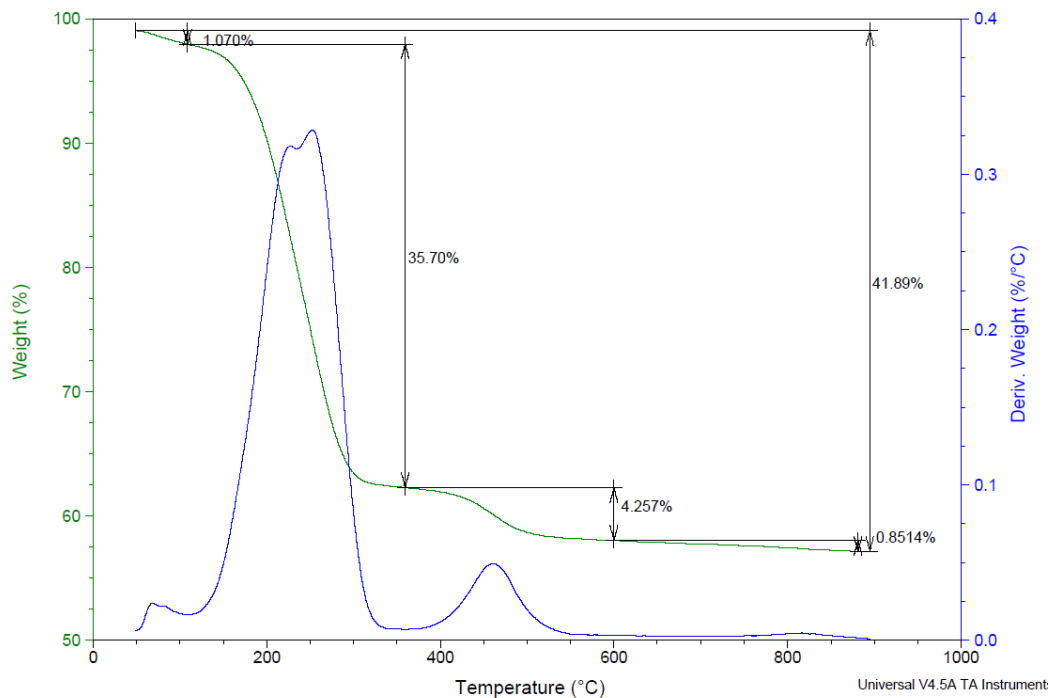
Synthèse	Rampe (min)	Palier (min)	Température palier (°C)
S10	15	10	180
S30	15	30	180
S60	15	60	180



Des ATG sont effectuées afin de comparer les différences entre les trois synthèses de MCM-41. Une ATG correspondant à la synthèse S10 est représentée Figure 71 et l'ATG correspondant à la synthèse S60 est représentée Figure 72.



**Figure 71: ATG d'une MCM-41 S10**

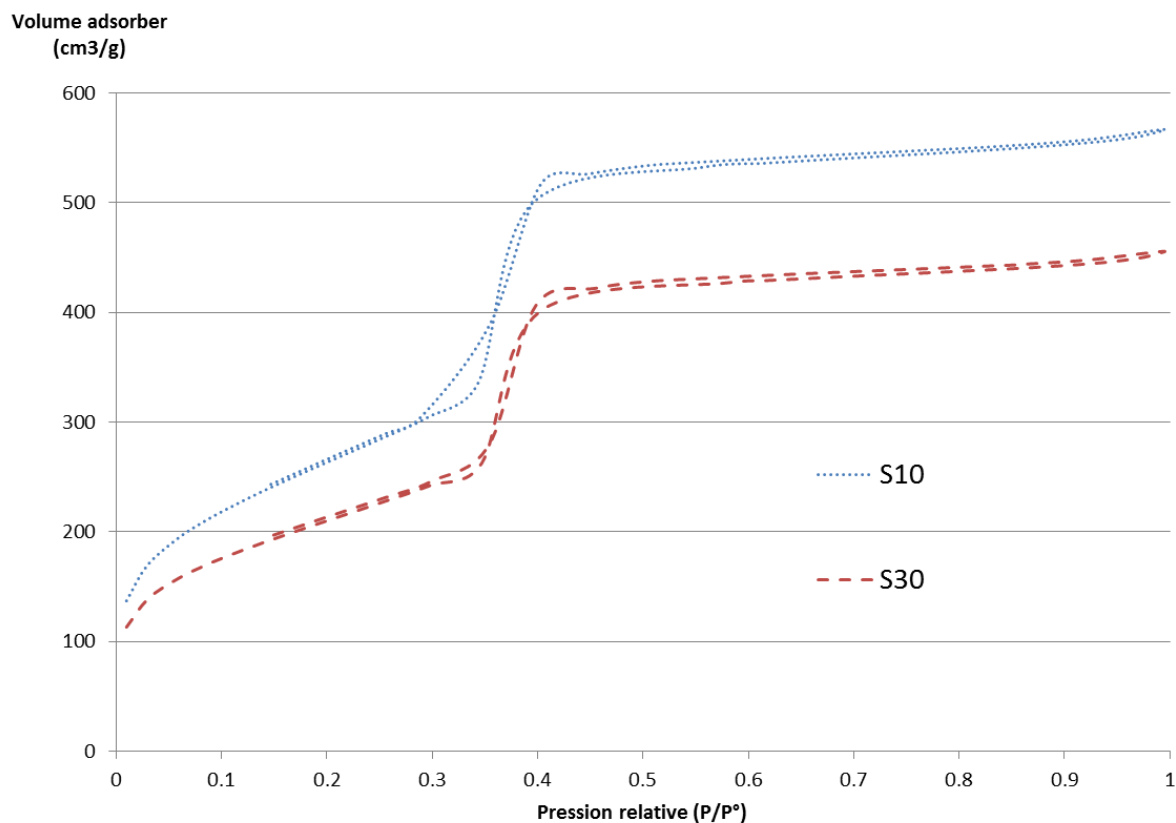


**Figure 72: ATG d'une MCM-41 S60**

Nous constatons plusieurs différences notables. Tout d'abord, l'ATG montre une différence au niveau de la perte de masse liée à la décomposition du tensioactif à 250°C. La perte de masse liée à la décomposition du tensioactif de la S10 est de 36% (Figure 71), tandis que la perte de masse liée à la décomposition du tensioactif de la S60 est de 42% (Figure 72). Nous pouvons en déduire que plus le temps de synthèse est long et plus la silice retiendra le tensioactif. Nous étudierons plus loin si cette hypothèse est vérifiée lors des extractions du tensioactif.

Par ailleurs, nous avons noté que la dérivée de la perte de masse liée à la décomposition du tensioactif de la S10 indique deux pics bien distincts (Figure 71), par contre dès qu'on augmente le palier à 30 ou 60 min (Figure 72), ces deux pics sont quasiment superposés. Le premier pic de la S10 (Figure 71) correspond à l'élimination du cation liés aux anions  $\text{SiO}^-$  de surface, le silanolate en est le contre ion. Le deuxième pic correspond à l'élimination du tosylate seul provenant du tensioactif (CTATos). Dans le cas de la S60 (Figure 72), la superposition des pics s'explique par la dégradation du tensioactif. En effet, celui-ci subit une dégradation d'Hoffmann, *ie.* l'ammonium se dégrade en amine tertiaire et en alcène terminal formé à partir de la chaîne alkyle à 16 atomes de carbone.<sup>[144]</sup>

Nous allons maintenant nous intéresser aux isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux synthétisés selon les diverses conditions décrites plus haut.



**Figure 73: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de MCM-41 synthétisé en 10 minutes (S10) et 30 minutes (S30)**

Selon la nomenclature IUPAC (Figure 56), les deux isothermes de la Figure 73 correspondent au cas IV, *ie.* d'un matériau mésoporeux ayant une bonne interaction entre la silice (adsorbant) et l'azote (adsorbé).

Les deux courbes d'adsorption-désorption d'azote de MCM-41, de la Figure 73, ont des profils similaires. Cependant, la MCM-41 synthétisée en 30 minutes se caractérise par un volume adsorbé inférieur à celui de la MCM-41 synthétisé en 10 minutes. L'ATG révèle une plus grande perte de masse pour la MCM-41 S30 que la MCM-41 S10 après extraction chimique répétée 3 fois. Cette différence s'explique par une rétention plus grande de tensioactif à l'intérieur des pores lorsque le palier est prolongé pendant 30 et même 60 minutes (Tableau 6).

**Tableau 6: Caractéristiques de la MCM-41 à différents temps de synthèse après 3 extractions de tensioactif**

Temps de palier (min)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille pores 4V/A (Å)	Taille pores BJH (Å)	Facteur C	Masse silice finale (%)	Perte de masse liée au tensioactif (%)
10	917	0.87	35.8	34.5	70	86	6
30	731	0.70	36.3	35.1	81	90	7
60	582	0.54	34.7	33.3	62	82	18

En effet, on constate en parallèle que le volume poreux et la surface spécifique sont plus faibles pour un palier plus long. C'est cohérent avec un accès moins important dû à un encombrement du volume poreux par les résidus organiques. Cependant, la taille des pores étant inchangée, ce qui est accessible est totalement dégagé de tous résidus encombrants. En effet, la MCM-41 a une structure en canaux monodimensionnel dont l'accès de toute une section peut être bloqué par un effet de bouchon aux deux extrémités de la partie rendue inaccessible (Figure 74). La formation du bouchon peut provenir soit de la dégradation du tensioactif laissant des résidus moins solubles dans l'éthanol utilisé pour l'extraction, soit de l'écroulement partiel du mur inorganique ou encore des deux conjugués.



**Figure 74: Schéma représentant la structure d'une MCM-41<sup>[92]</sup>**

Dans la suite, nous avons choisi de synthétiser notre MCM-41 en 10 min par chauffage micro-onde pour éviter l'effet de bouchon et la difficulté qui en découle sur l'extraction chimique.

Cependant, nous avons étudié l'effet d'une extraction chimique plus poussée que l'on a comparée à l'élimination par calcination pour mieux comprendre si les bouchons formés sont organiques ou dus à une détérioration causant une obturation du réseau inorganique.

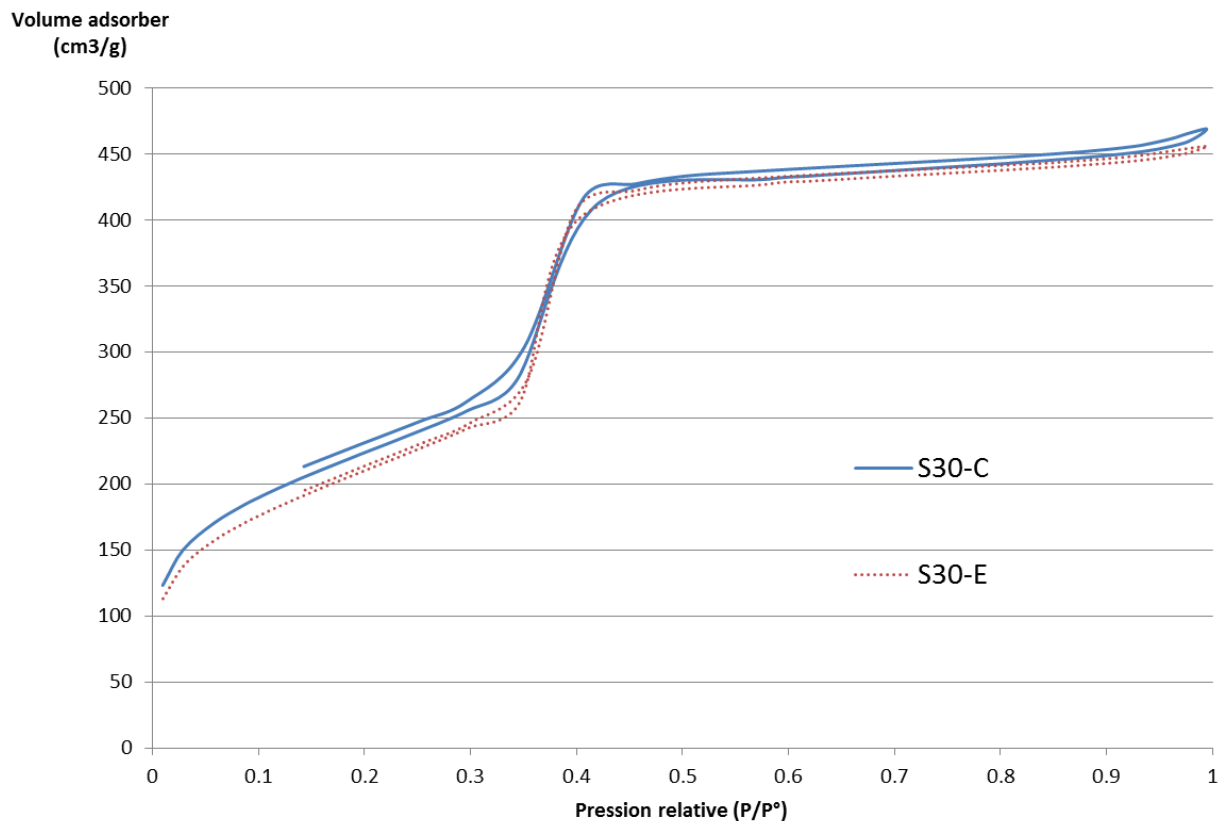
### 3) Comparaison entre extraction chimique et élimination par calcination

Si les bouchons sont d'origine purement organique, une calcination devrait permettre de restaurer un volume poreux et une surface spécifique similaire aux solides ayant subi un palier court de 10 minutes (Figure 70). Si au contraire, le volume poreux et la surface sont inchangés à l'issue d'une extraction plus vigoureuse suivi de la calcination, il s'agit alors d'une détérioration de la structure inorganique par écroulement de la paroi des pores et obturation partiel du volume poreux. Notons que le S10-E extrait et le S10-C calciné présentent des caractéristiques très proches à 10% près (ordre de grandeur de l'erreur expérimentale). Dans la suite du manuscrit, nous comparerons parmi les solides ceux ayant subi un palier de 30 minutes avec ceux ayant subi un palier de 60 minutes. Ces échantillons seront nommés : SX-E et SX-C avec X = 30 ou 60 (Tableau 7).

**Tableau 7 : Nomenclature et nombres extractions des matériaux comparés**

Code	Temps de synthèse (min)	Nombre d'extraction	Calcination
S30-E	30	5	0
S30-C	30	5	1
S60-E	60	5	0
S60-C	60	5	1

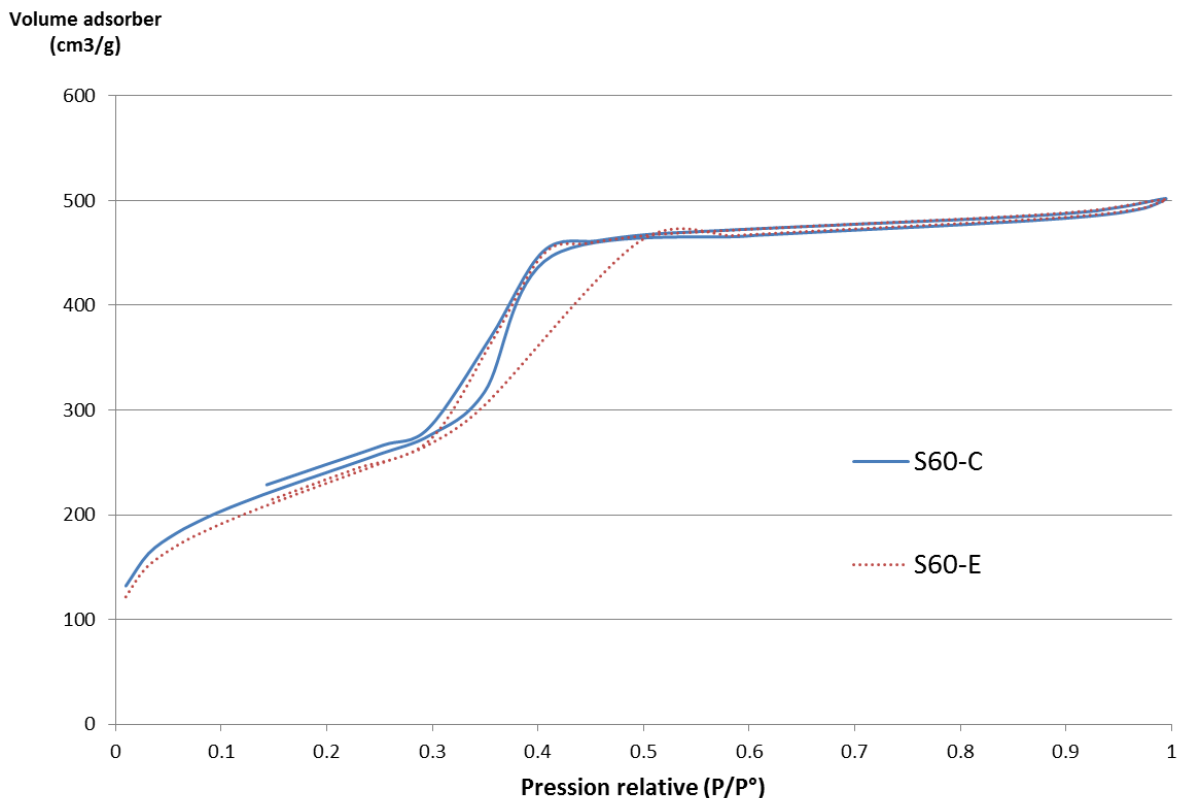
Nous allons donc maintenant nous intéresser aux isothermes d'adsorptions-désorptions d'azote de la MCM-41 synthétisée en 30 minutes après extraction chimique du tensioactif (S30-E) et après calcination (S30-C).



**Figure 75: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la MCM-41 synthétisée en 30 minutes**

La Figure 75 permet de comparer les courbes d'adsorption-désorption d'azote de la S30-E (pointillés) extraite cinq fois non calcinée et calcinée (S30-C, trait plein). On constate que les isothermes d'adsorption-désorption sont très similaires. Le volume et la taille des pores ne varient donc pas beaucoup au cours de la calcination ce qui suggérerait qu'il ne reste plus ou très peu de surfactant après 5 extractions chimiques.

Nous allons maintenant nous intéresser au cas d'une MCM-41 ayant été synthétisée en 60 minutes.



**Figure 76: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la MCM-41 synthétisée en 60 minutes**

La Figure 76 représente deux isothermes d'adsorption-désorption avant (trait pointillé) et après calcination (trait plein) d'une MCM-41 synthétisée avec un palier de 60 minutes suivi de 5 extractions chimiques. On constate encore une fois une différence minime. Si différence il y a, c'est à la montée en pression que l'on constate un retard à l'adsorption de la S60-E par rapport à la S60-C. En revanche, la désorption reste nette et similaire pour les deux MCM-41. Cela signifie que l'accès aux pores de la MCM-41 est plus difficile avant calcination qu'après calcination tout cela pour un volume similaire. Il semblerait donc que rallonger le palier (60 au lieu de 30 minutes) produit un solide dont l'accessibilité des pores est rendue plus difficile avant qu'après calcination. Cela suggère la présence de tensioactif en quantité faible mais suffisante pour créer des amonçèlements diminuant le diamètre d'accès aux nano canaux internes de la structure poreuse.

L'ATG nous confirme effectivement la présence de tensioactif correspondant même après 5 extractions à environ 5% de la masse initiale (Tableau 8 et Tableau 9). Tout ceci amène à penser

que les molécules retenues s'accumulent près de la sortie des pores lors de leurs extractions et de façon plus obturante pour le solide S60-E.

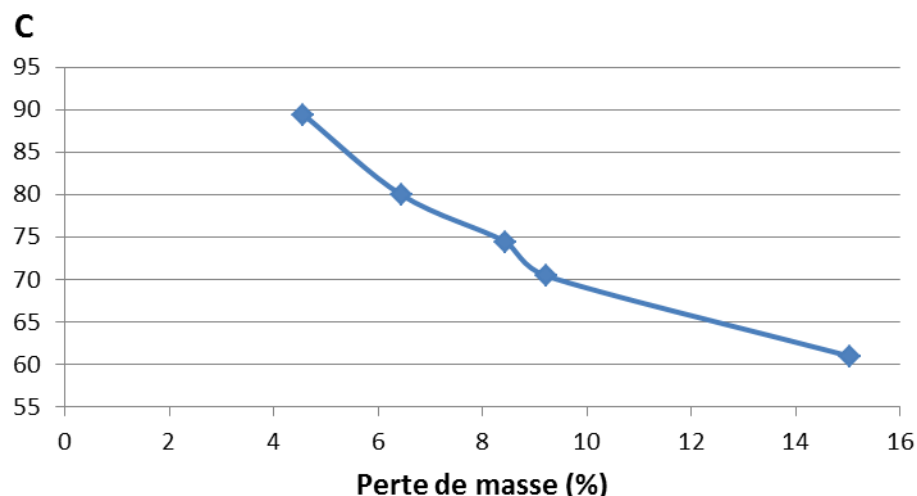
**Tableau 8: Synthèse et extraction de MCM-41 avec un plateau de 30 min (S30)**

Action	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille pores 4V/A (Å)	Taille pores BJH (Å)	Facteur C	Masse silice finale	Perte de masse liée au tensioactif
3 extractions	731	0.70	36.3	35.1	81	90%	7%
5 extractions	789	0.76	36.7	36.5	89	91.4%	5%
calcination	779	0.71	34.9	35.7	100	97%	0%

En effet pour ce dernier la rétention en surfactant est plus grande après 3 extractions (18 au lieu de 7 % respectivement pour S60-E et S30-E. Donc, les 5% restant après 5 extractions ne sont pas répartis de la même façon et produisent plus de gêne lorsque le palier est plus long (Tableau 8).

L'évolution du facteur C tiré de la formule BET corrobore complètement cette évolution. En effet, ce facteur caractérise la polarité de la surface et peut servir d'indicateur du niveau d'extraction du surfactant. En absence de surfactant, que l'on obtient par calcination, la valeur de C est d'environ 100 ce qui est typique des MCM-41 libre de tout résidu organique. Dans cette étude, on observe systématiquement des valeurs plus faibles tant qu'il reste du surfactant dont les longues chaînes apolaires diminuent la polarité globale de la surface. Cette évolution est une fonction du taux d'extraction pour un temps de synthèse de 30 min (Tableau 8) comme pour un temps de synthèse de 60 min (Tableau 9).





**Figure 77: facteur C en fonction de la perte de masse**

Par ailleurs, l'obturation de la porosité doit impacter le volume poreux. Les volumes des pores, de la S60, augmentent au fur et à mesure des extractions. De même les ATG nous confirment une diminution de la perte de masse liée au tensioactif au fur et à mesure que l'on extrait du tensioactif. Cela est cohérent: plus il y a de tensioactif retenu dans le système et plus le volume des pores est petits. Il en est de même pour la surface spécifique. On peut donc en déduire que le tensioactif se situe à la fois à l'intérieur des pores, mais aussi à la surface externe de la silice.

Par contre, dans le cas de la S30, on a constaté que les volumes des pores ne variaient pas beaucoup entre 3 et 5 extractions ; tandis que la perte de masse liée à la décomposition du tensioactif diminuait de 2%. Nous pouvons donc supposer que le tensioactif résiduel est préférentiellement situé à la surface externe qu'à l'intérieur des pores.

Il nous reste toutefois à comparer les structures poreuses libres de résidus organiques. Le profil de la perte de masse après calcination révèle en effet qu'il ne reste plus que la charpente de la silice.

**Tableau 9: synthèse et extraction de MCM-41 avec un plateau de 60 min (S60)**

Action	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille pores 4V/A (Å)	Taille pores BJH (Å)	Facteur C	Masse silice finale	Perte de masse liée au tensioactif
3 extractions	582	0.54	34.7	33.3	62	82%	18%
5 extractions	802	0.76	36.1	35.8	74	89%	5%
calcination	837	0.76	34.9	35.0	97	92%	1%

Plusieurs effets sont notables, pour un temps de synthèse de 30 min (Tableau 8) comme pour un temps de synthèse de 60 min (Tableau 9), une augmentation du facteur C ainsi qu'une diminution de la masse de tensioactifs sont observées au fur et à mesure que l'on extrait du tensioactif (par extraction chimique comme par calcination).

Le facteur C nous permettant de déterminer l'hydrophobicité de nos particules : plus le facteur C est élevé et plus les particules seront hydrophobes. En effet le tensioactif est « accroché » aux silanols de surface. Lorsque l'on retire du tensioactif, on « libère » les silanols de surface ce qui augmente le caractère hydrophile des particules.

Les volumes des pores, de la S60, augmente au fur et à mesure des extractions. De même les ATG nous confirment une augmentation de la perte de masse liée au tensioactif au fur et à mesure que l'on extrait du tensioactif. Cela est cohérent: plus il y a de tensioactifs dans le système et plus le volume des pores est petits. Il en est de même pour la surface spécifique. On peut donc en déduire que le tensioactif se situe à la fois à l'intérieur des pores, mais aussi à la surface externe de la silice.

Par contre, dans le cas de la S30, on a constaté que le volume des pores ne variaient pas beaucoup entre 3 et 5 extractions ; tandis que la perte de masse liée à la décomposition du tensioactif diminuait de 2%. Nous pouvons donc supposer que le tensioactif semble être plus présent à la surface externe qu'à l'intérieur des pores.

Si l'on se réfère à la taille de pores, on constate que la calcination produit un rétrécissement du diamètre. C'est contradictoire avec l'élimination de matière obstruante sauf si la structure

inorganique subit une contraction due à une densification des murs de silice. Cette hypothèse semble cohérente avec le fait qu'un temps de plateau plus long, qui est favorable à cette densification, conduit à un rétrécissement plus faible du diamètre des pores. L'allongement du plateau de température finale, sous irradiation micro-onde, conduit à un matériau aux murs vraisemblablement plus denses, donc à une structure plus robuste.

Cependant, la surface spécifique est plus faible pour un plateau allongé à 30 voire à 60 minutes que pour un plateau de 10 minutes seulement. Il en est de même pour le volume poreux. Curieusement, la tendance n'est pas monotone puisque c'est avec un plateau intermédiaire de 30 minutes que l'on a les valeurs les plus faibles. Il y a donc un effet non linéaire souvent révélateur d'effets antagonistes qui restent à élucider. En effet, Il pourrait y avoir une destruction partielle de la structure relative à une fragilité du réseau inorganique. Cette fragilité pourrait être un des paramètres antagonistes entrant en jeu soit lors de la synthèse, soit lors de l'extraction ou encore lors de la calcination. Les travaux récents de l'équipe du Professeur Bonneviot tendent effectivement à prouver que le problème se situe au niveau de la synthèse et plus particulièrement lors de la montée en température.<sup>[133]</sup> En effet, une restructuration prend place rapidement or une structure stabilisée nécessite une température d'au moins 150°C. Cependant, si une température de 180°C peut être atteinte en moins de 2 minutes on évite complètement cette destruction partielle qui n'aurait pas le temps de se propager. Dans notre cas la montée étant plus lente, cette destruction partielle n'a pu être évitée ce qui est certainement lié aux difficultés rencontrées à l'extraction du surfactant.

Il est donc préférable d'utiliser une voie de synthèse ne nécessitant pas d'étape de calcination.

Une synthèse en 10 minutes ne nécessite pas une calcination pour extraire le tensioactif. Cela présente un triple avantage : suppression d'une étape dans la synthèse, non production de CO<sub>2</sub> lors de la calcination du tensioactif et surtout cela évite de condenser les silanols et donc ne modifie pas la structure de la silice. Nous avons en effet un facteur avoisinant les 100 sans avoir besoin d'effectuer une calcination.

Après avoir étudié l'impact du nombre d'extractions sur la structure de la silice, regardons maintenant l'impact du temps de synthèse à 180°C sur le facteur C.

#### 4) Temps de palier vs. facteur C

La méthode BET montre également des différences entre les échantillons. On constate que plus le temps de micro-onde a été long et plus le facteur C est important. Grâce à l'ATG, on constate que plus le temps de micro-onde a été long et plus il est difficile d'extraire le tensioactif (même après 5 extractions). Pour cela les silices ont été calcinées sous air avec une montée en température de 10°C / min, puis un palier de 30 min à 500°C. Après calcination, l'ATG confirme la décomposition du tensio-actif. La méthode BET donne un facteur C d'environ 100.

Après chaque extraction chimique du tensioactif, nous avons mesuré le facteur C (par méthode BET) et la perte de masse liée au tensioactif (par ATG). Lorsque l'on trace le facteur C en fonction de la perte de masse, on constate qu'il y a une corrélation (Figure 77). On peut donc déduire que le facteur C est directement lié à la quantité de tensioactif présent dans les particules. Cette évolution montre que le surfactant résiduel s'étend sur la surface interne des canaux en recouvrant une partie des groupements silanol responsables de la polarité de la surface.

En effet lorsque le tensioactif est présent dans le milieu, aussi bien à la surface de la silice que dans les pores, les silanols de surfaces ne sont pas disponibles ce qui rend notre matériau hydrophobe. Au fur et à mesure que l'on enlève le tensioactif de notre silice, les silanols se libèrent, ce qui augmente le caractère hydrophile de nos matériaux.

D'après les résultats fournis par la BET et l'ATG, on peut en déduire que les conditions optimales pour la synthèse de la MCM-41 avec l'appareillage à notre disposition sont les suivantes:

- Un temps de palier de 10 min
- 5 extractions chimiques par HCl
- Pas de calcination

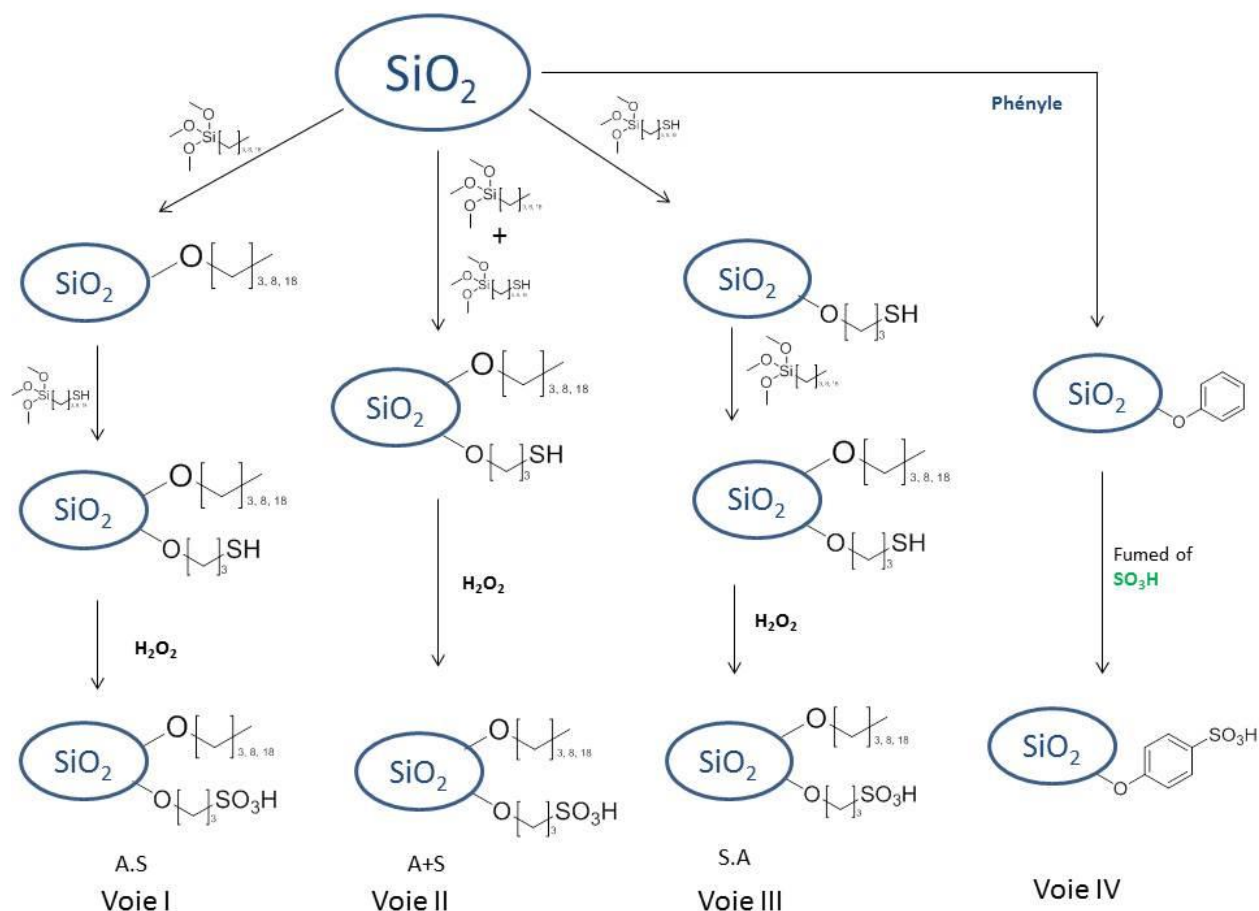
Les structures obtenues par la diffraction des rayons X de poudre viendront ultérieurement valider ce choix.

Après avoir optimisé la synthèse de la MCM-41, nous allons maintenant nous intéresser aux différents modes de greffages de différentes fonctions.

## V.2 Fonctionnalisation de la MCM-41 et des autres supports

Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie expérimentale, nous avons mis en oeuvre différentes voies de synthèse de fonctionnalisation des particules de MCM-41 (Figure 78). Il s'agit de greffer à la surface deux fonctions, l'une ayant pour rôle de régler la balance hydrophobe-hydrophile, l'autre non innocente car hydrophile est la fonction catalytique soit l'alkylsulfonyle (R-SH) soit l'arylsulfonyle (notée ici P-SO<sub>3</sub>H). Comme on s'attend à une interférence entre les deux types de greffage nous avons établi différentes stratégies en jouant sur l'ordre de fonctionnalisation. La chaîne alkyle est une chaîne en C<sub>3</sub> (propyle), C<sub>8</sub> (octyle) ou C<sub>18</sub> (octadécyle). Le principe pour obtenir la fonction acide est de partir d'un propylthiolalkoxysilane ((MeO)<sub>3</sub>Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SH) qui sera ensuite oxydé en acide sulfonique ((MeO)<sub>3</sub>Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SO<sub>3</sub>H). Dans le cas de l'acide arylsulfonique ((MeO)<sub>3</sub>Si-f-SO<sub>3</sub>H), on part d'une fonction phényle ((MeO)<sub>3</sub>Si-f) que l'on sulfonera.

Comme on s'attend à une interférence entre les deux types de greffage nous avons établi différentes stratégies jouant sur l'ordre de fonctionnalisation qui se résume à quatre voies de synthèse. Ces différentes voies de synthèse utilisent une nomenclature décrite dans la partie expérimentale dans la Figure 48. On en reprend les points importants ici que l'on illustre de manière plus synoptique Figure 78.



**Figure 78: Différentes voies de synthèse de fonctionalisation de la MCM-41**

La voie I correspond à un greffage de la chaîne alkyle, suivi d'un greffage de la fonction propylthiol et se termine par l'oxydation de la fonction thiol, SH, en acide sulfonique SO<sub>3</sub>H.

La voie II correspond à un greffage simultané de la chaîne alkyle et de la fonction propylthiol puis se termine par l'oxydation de la fonction thiol, SH, en acide sulfonique SO<sub>3</sub>H.

La voie III correspond à un greffage de la fonction propylthiol, suivi d'un greffage de la chaîne alkyle et se termine par l'oxydation de la fonction thiol, SH, en acide sulfonique SO<sub>3</sub>H.

La voie IV correspond à un greffage de la fonction phényle suivi d'une sulfonation des groupements phényles par l'oléum, formant les groupements acides arylsulfoniques recherchés.

Nous avons également fait varier la longueur de la chaîne alkyle afin de modifier la balance hydrophile-lipophile. Afin de simplifier la compréhension dans la suite du manuscrit, nous

avons élaboré une nomenclature permettant de distinguer les solides préparés selon l'une ou l'autre de ces voies de synthèse. Nous noterons C<sub>3</sub> une chaîne propyle, C<sub>8</sub> une chaîne octyle, C<sub>18</sub> une chaîne octadecyle, C<sub>3</sub>-SH la fonction propylthiol et P pour le groupement phényle (Tableau 10).

**Tableau 10 : Nomenclature des différents catalyseurs à base de silice**

Nom de code	Voie de Synthèse	Composés greffés	Proportions Propyl thiol / Alkyle ou Phényle / Alkyle
C3-A.S	I	C3 et C3-SH	50 / 50
C3-A+S	II	C3 et C3-SH	50 / 50
C3-S.A	III	C3 et C3-SH	50 / 50
C8-A.S	I	C8 et C3-SH	50 / 50
C8-A+S	II	C8 et C3-SH	50 / 50
C8-S.A	III	C8 et C3-SH	50 / 50
C18-A.S	I	C18 et C3-SH	50 / 50
C18-A+S	II	C18 et C3-SH	50 / 50
C18-S.A	III	C18 et C3-SH	50 / 50
P.S	IV	P	100 / 0
C8-P.A	IV puis I	P et C8	50 / 50
C8-P+A-50/50	II puis IV	P et C8	50 / 50
C8-P+A-25/75	II puis IV	P et C8	25 / 75
C8-P+A-75/25	II puis IV	P et C8	75 / 25
S-P.S	III puis IV	P et C3-SH	50/50
C12-NC-TA	Sulfonation à température ambiante	C12	
C12-NC-130	Sulfonation à 130°C	C12	

### 1) Analyse BET de catalyseurs à base de MCM-41 fonctionalisée

Pour la fonction acide, le principe était de partir d'un propylthioltriméthoxysilane ((MeO)<sub>3</sub>Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SH) qui est d'abord greffé à la surface de la silice via les groupements silanol puis oxydé dans les pores du solide pour former l'acide propylsulfonique greffé correspondant ((SiO)<sub>3</sub>Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SO<sub>3</sub>H). Dans le cas de l'acide arylsulfonique, le silane de départ est le phényltriméthoxysilane ((MeO)<sub>3</sub>Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) dont la fonction aryle est aussi modifiée après greffage par sulfonation à l'acide sulfonique. On reprend les caractéristiques des diverses voies de synthèse de manière plus synoptique dans la Figure 78 que dans la partie expérimentale. Le Tableau 10 rappelle le code utilisé dans la nomenclature.

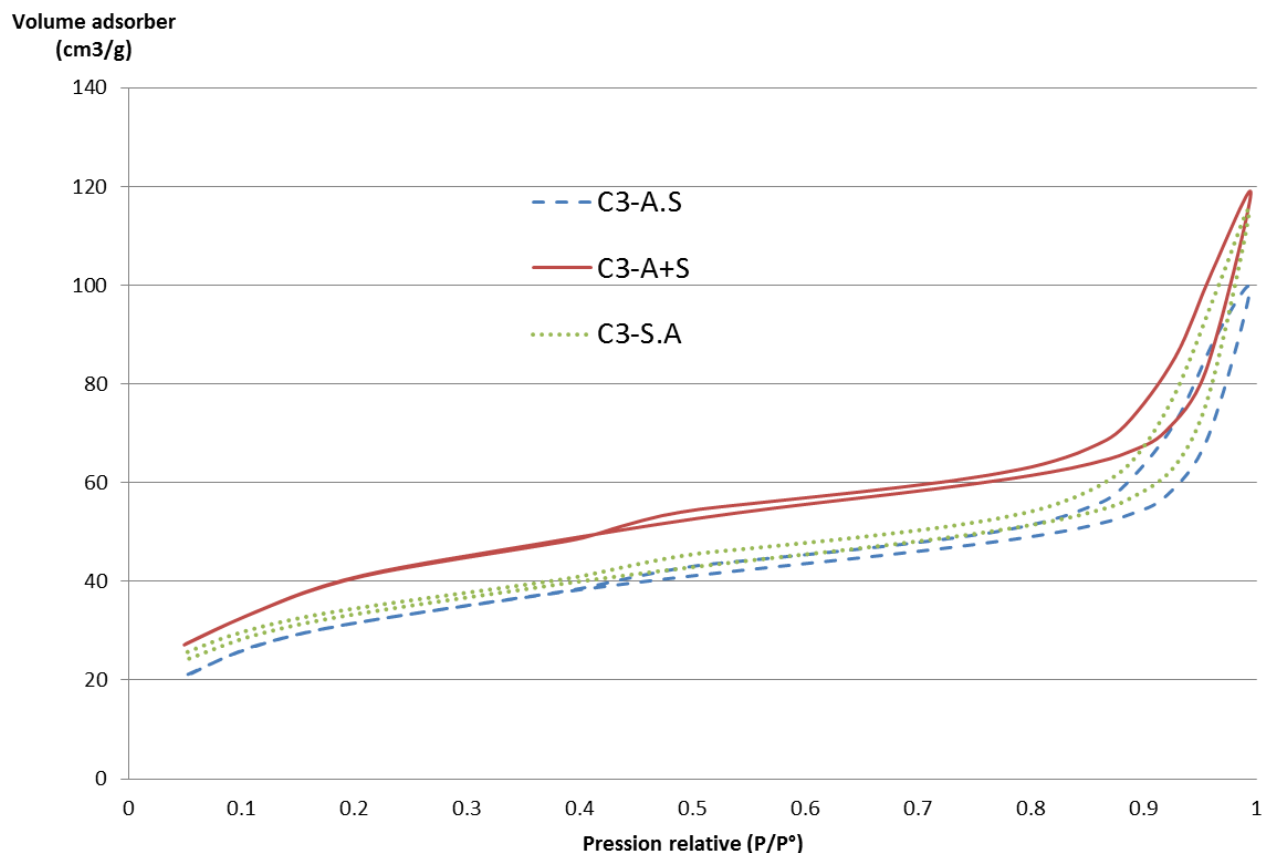
Les catalyseurs de type A.S ont été obtenus en greffant d'abord la chaîne alkyle puis la fonction propylthiol. Par exemple, C<sub>n</sub>-A.S correspond à un greffage d'un C<sub>n</sub> (n = 3, 8 ou 18) suivi du greffage de (MeO)<sub>3</sub>Si-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SH. Le deuxième type de catalyseurs noté C<sub>n</sub>-A+S contient les mêmes fonctions que les C<sub>n</sub>-A.S mais celles-ci ont été greffées simultanément. Le troisième type notée C<sub>n</sub>-S.A correspond aussi aux mêmes composantes mais cette fois-ci greffée en séquence inversée par rapport aux catalyseurs C<sub>n</sub>-A.S.

Nous allons maintenant étudier si l'ordre de synthèse de la chaîne alkyle et de la fonction propylthiol a un impact sur les isothermes d'adsorptions-désorptions d'azote de nos catalyseurs finaux.

#### *a) Catalyseur avec chaîne propyle et fonction propylthiols oxydée (C<sub>3</sub> et C<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H)*

La Figure 79 représente les isothermes pour les voies I, II et III adoptées pour le greffage des groupements propyle SO<sub>3</sub>H et des chaînes propyles.





**Figure 79 : Isothermes d'adsorptions-désorptions d'azote de trois catalyseurs à base de MCM-41 avec chaîne propyle et fonction propyle thiol oxydée**

La Figure 79 représente les isothermes d'adsorption désorption des trois catalyseurs cités précédemment. On constate que l'allure des courbes est similaire dans les trois cas et correspond d'après la nomenclature IUPAC (Figure 56), au type II et à la limite IV c'est-à-dire entre un matériau non poreux et un matériau légèrement mésoporeux. En effet, le saut important dû au remplissage capillaire caractéristique des mésopores a pratiquement disparu. On en déduit que quelque soit l'ordre de greffage, les pores des catalyseurs sont presque totalement remplis par les fonctions greffées ou effondrées sous l'action du greffage.

**Tableau 11 : Caractéristique des catalyseurs en fonction de l'ordre de greffage**

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (Å)
C3-A.S	112	0,14	65
C3-S+A	145	0,17	56
C3-S.A	115	0,17	67
S10 (avant greffage)	917	0.87	36

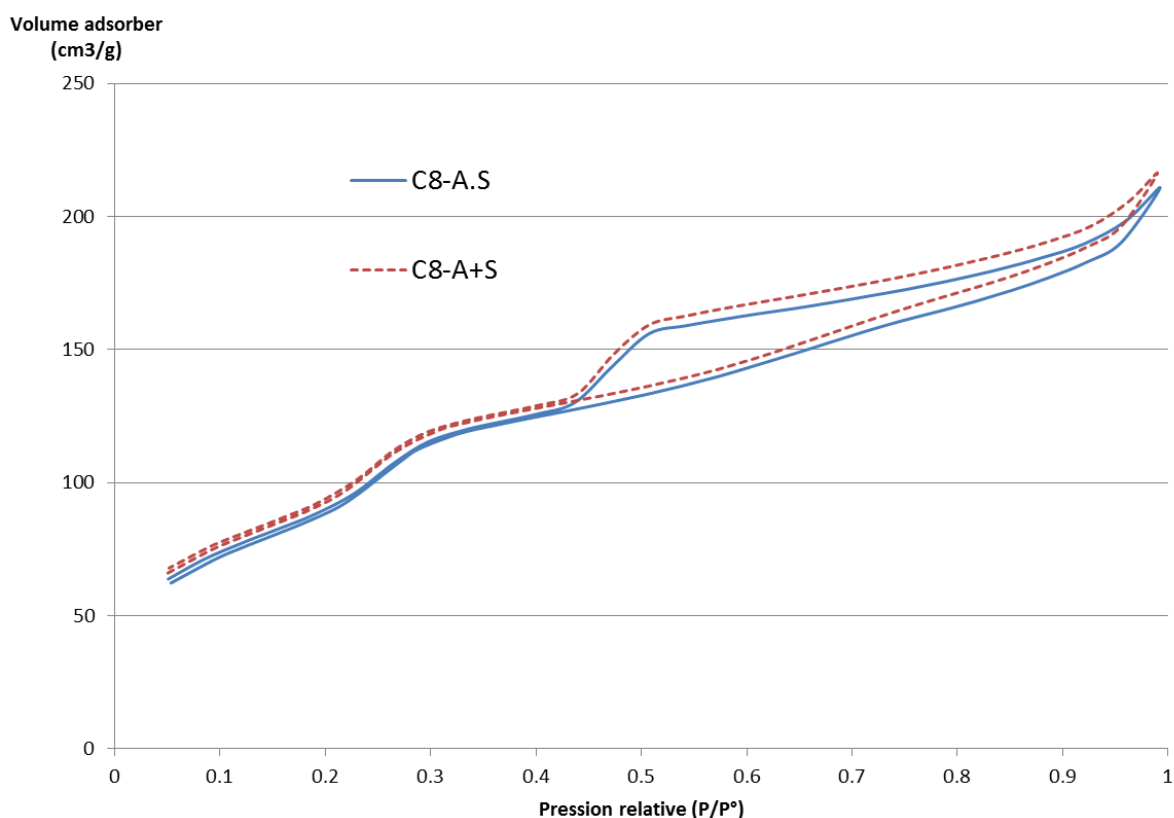
Le Tableau 11 regroupe les caractéristiques tirées des courbes d'adsorption–désorption. La comparaison avec celle du solide non fonctionnalisé, S10, indique clairement une forte diminution de la surface spécifique d'environ 900 à 100-150 m<sup>2</sup>/g, du volume poreux d'environ, 0,9 à 0,15 cm<sup>3</sup>/g et une valeur de diamètre de pore passant d'environ 36 à 60 Å. Si les deux premières informations paraissent cohérentes et semblent démontrer que les mésopores ont été remplis ou détruits, la dernière information semble apparemment contradictoire. En effet, il est troublant d'associer un remplissage de pores avec un élargissement de taille. En contrepartie, il serait moins difficile d'envisager une destruction de la structure poreuse dont une des conséquences serait la production de pores plus grands. Finalement, une troisième possibilité est tout aussi probable à ce stade de la caractérisation des solides. En effet, Cela pourrait correspondre à une obturation de la plupart des mésopores de 36 Å de diamètre comptant pour un volume d'environ 0,70 cm<sup>3</sup>/g et un accès laissé encore libre à des pores plus grands, ne comptant que pour environ 0,15 cm<sup>3</sup>/g. Il nous faudra plus d'information pour conclure. En attendant il est judicieux de vérifier si la fonctionnalisation avec des chaînes alkyles plus longues mène à des caractéristiques similaires.

Nous allons maintenant effectuer la même étude en remplaçant les chaînes propyles par des chaînes octyles.

***b) Catalyseur avec chaîne octyle et fonction propyl thiols oxydée (C<sub>8</sub> et C<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H)***

Les isothermes des catalyseurs ayant une fonction SO<sub>3</sub>H associé à une chaîne octyle sont représentés dans la Figure 80. Les trois courbes étant très similaires, celle associée au catalyseur

C8-S.A n'a pas été incluse pour plus de clarté. Elle est en effet très similaire à celle du C8-A.S. Comme précédemment, il y a une forte perte d'adsorption en comparaison de la capacité d'adsorption avant greffage. Toutefois, cette perte liée à une diminution de volume de pore, est moins grande que dans le cas du greffage des chaînes en C<sub>3</sub>. En effet, le Tableau 12 qui regroupe les valeurs de surface spécifique, de volume poreux et de taille de pore, confirme cette similitude et conforte l'idée que la porosité est plus élevée dans le cas des chaînes en C<sub>8</sub> avec environ 0,33 cm<sup>3</sup>/g au lieu de 0.15 cm<sup>3</sup>/g en présence des greffons en C<sub>3</sub>.



**Figure 80: Isotherme d'adsorptions-désorptions d'azote de deux catalyseurs à base de MCM-41 avec chaîne octyle et fonction propyle thiol oxydée**

**Tableau 12: Caractéristique des catalyseurs en fonction de l'ordre de greffage**

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (Å)
C8-A.S	367	0,31	38
C8-S+A	377	0,33	37
C8-S.A	307	0,26	36
S10 (avant greffage)	917	0.87	35

De façon cohérente, on trouve aussi une surface spécifique plus grandes - 300 à 370 cm<sup>3</sup>/g au lieu de 100-150 cm<sup>3</sup>/g . La taille de pore est cette fois-ci égale à 1 Å près à celle du solide non fonctionnalisé. Globalement, la tendance est la même qu'avec la chaîne alkyle en C3, mais moins prononcée. Ceci nous permet effectivement de conclure à un remplissage ou plutôt à une obturation moins importante des pores laissant cette fois apparaître des pores de la taille de ceux du support d'origine. On note aussi, la présence à la désorption d'un fort retard faisant ressortir une marche marquée vers  $P/P_0 = 0,47$ . Cela est typique d'un relargage d'azote provenant de larges cavités au centre du système de canaux monodimensionnels du réseau inorganique. Ces observations vont dans le sens de la 3<sup>ème</sup> hypothèse supposant cette fois-ci un remplissage incomplet des canaux de 36 Å de diamètre laissant un accès encore plus grand aux cavités plus larges localisées à l'intérieur du réseau régulier hexagonal de canaux monodimensionnels.

On observe encore une fois, une petite curiosité. En effet, la taille de pore est légèrement supérieure après greffage pouvant mettre en doute la présence d'une couche organique greffée. Cependant, il faut réaliser que ces mesures sont basées sur une affinité de l'azote à la surface d'une silice non fonctionnalisée ne possédant que des fonctions de type siloxane, Si-O-Si ou silanol, SiOH. La surface est bien différente en présence d'une couche organique plus ou moins bien répartie sur ce type de surface dont on ne connaît pas précisément les caractéristiques. Une comparaison directe n'est donc pas rigoureuse et peut faire apparaître des tendances factuelles surprenantes comme celles relevées ici.

Il n'est resté pas moins que certaines tendances peuvent être tirées des données du Tableau 12. Tout en regardant en comparaison ce qui a été obtenu avec la chaîne en C3.

### *c) Chaîne propyle vs. chaîne octyle*

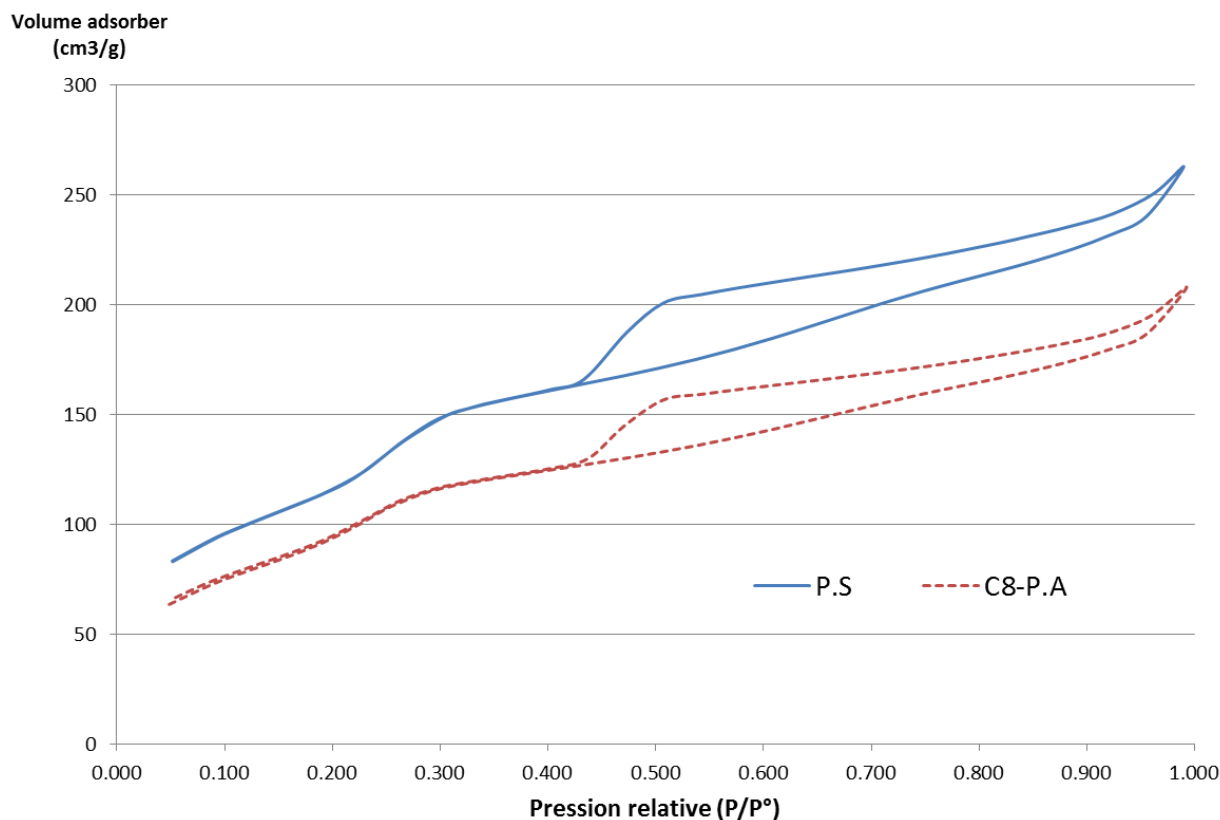
Il s'agit ici de mieux comprendre la modification des paramètres d'adsorption-désorption d'azote sous l'effet du co-greffage d'une fonction alkyle et d'une fonction acide sulfonique en s'aidant de la comparaison entre mode de greffage et longueur de chaîne alkyle (Tableau 11 et Tableau 12). On rappelle d'abord qu'une chaîne en C8 conduit à un remplissage moins efficace que celui d'une chaîne en C3. Cette première information est surprenante si l'on suppose que le greffage se fait en monocouche. En effet, une monocouche de chaîne C3 est moins épaisse que celle construite avec une chaîne en C8 et amènerait à un volume accessible plus important. Or, l'inverse est observé. Il y a donc une réaction autre que le greffage direct à la surface. Il s'agit sans nul doute de l'oligomérisation des organosilanes ( $\text{MeO}_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-SH}$ ),  $(\text{MeO})_3\text{Si-C}_3\text{H}_7$  et  $(\text{MeO})_3\text{Si-C}_8\text{H}_{17}$  formant ainsi un tapis organique plus épais voire obturant.

Cette oligomérisation serait apparemment plus importante avec les chaînes courtes en C3 qu'avec les chaînes en C8. Ce serait cohérent avec un effet stérique plus important en présence des chaînes en C8 que des chaînes en C3 dont la conséquence serait un ralentissement de la réaction d'oligomérisation et un effet moins obturant. Selon cette logique, comme le silane ( $\text{MeO}_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-SH}$ ) possède une longueur de chaîne plus courte que  $(\text{MeO})_3\text{Si-C}_8\text{H}_{17}$ , il n'est pas étonnant d'observer une obturation plus importante si le propylthiol est greffé avant la chaîne en C8. De même, le greffage du propylethiol ayant une chaîne équivalente à un C4 devrait être moins obturant que le greffage de la chaîne en C3. C'est ce qui est observé et qui conforte cette analyse basée sur le critère de longueur de chaîne et d'effet stérique inhibant de l'oligomérisation. Dans tous les cas, c'est le co-greffage simultané qui produit le meilleur dégagement de la porosité car cela minimise l'oligomérisation du silane à chaîne la plus courte.

### *d) MCM-41 avec groupe phényle ou acide arylsulfonique et chaîne octyle*

On rappelle que nous avons réalisé une fonctionnalisation mixte « acide arylsulfonique-chaîne octyle » en passant par la fonction aryle qui a été sulfonée par des vapeurs d'oléum (Figure 53). Nous avons donc étudié le solide P.S qui est une MCM-41 fonctionnalisée par le  $(\text{MeO})_3\text{-Si-f}$  introduisant la fonction aryle f. Le deuxième solide ayant la fonction acide phénylesulfonique, C8-P.A, est dérivé du premier par greffage de chaîne en C8. Cela a pour effet d'hydrophober la surface et éventuellement protéger la silice lors du traitement sulfonant.

Cela nous permettra de constater l'effet du traitement sulfonant sur la mésosstructure poreuse de la silice. La courbe d'adsorption-désorption de ces deux solides est représentée dans la Figure 81.



**Figure 81: Isotherme d'adsorptions-désorptions d'azote de deux catalyseurs à base de MCM-41 ayant des groupes phényles sulfonés**

La Figure 81 est très similaire à la Figure 80 avec encore plus de capacité d'adsorption pour le solide P.S que dans le cas des chaînes en C8. Il n'est pas non plus étonnant d'observer une diminution d'adsorption après la seconde fonctionnalisation introduisant la chaîne en C8 avec le solide C8-P.A. Les données du Tableau 13 confirment en détail les premières impressions. On notera que le groupement phényle, qui est plus encombrant au niveau du silicium qu'une chaîne alkyle linéaire, conduit à des canaux encore plus dégagés en parfait accord avec l'hypothèse de l'effet stérique de la chaîne organique sur la réaction d'oligomérisation des organosilanes greffés.

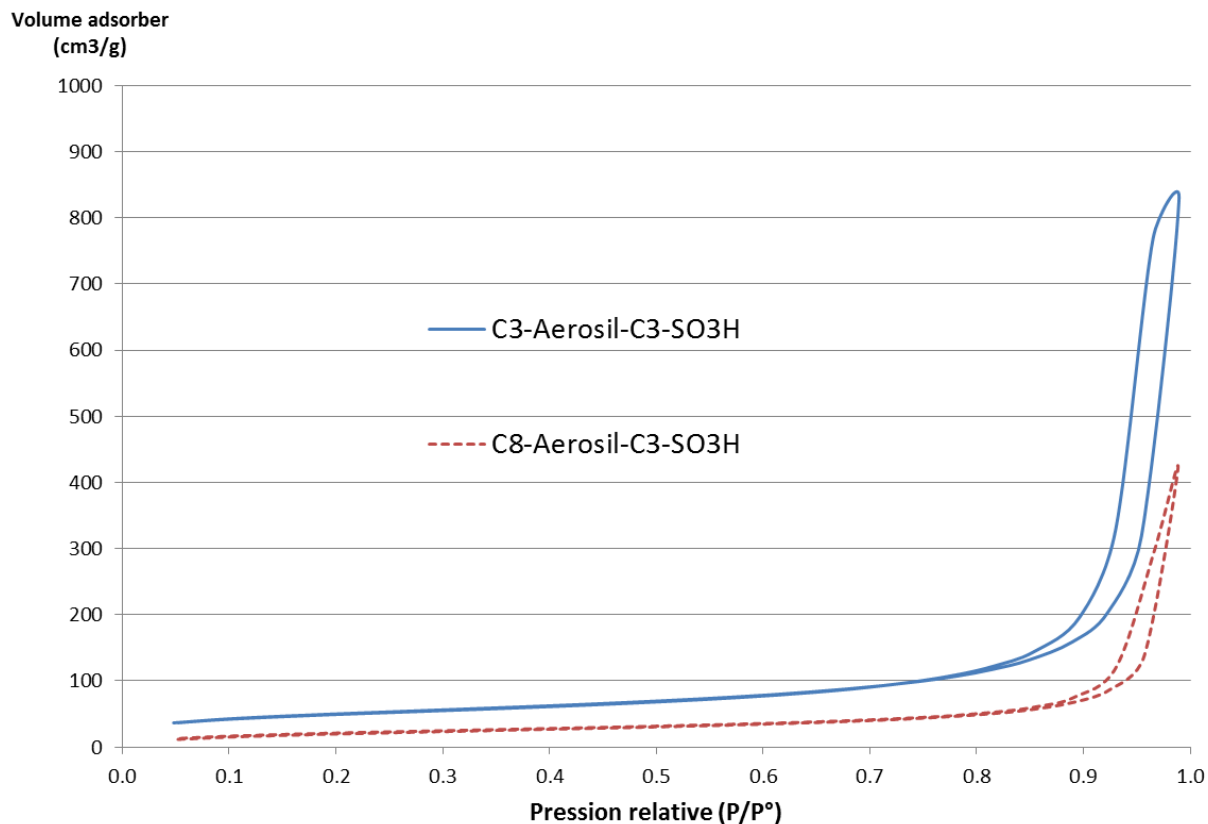
**Tableau 13 : Caractérisiques des catalyseurs ayant un groupe phényle sulfoné**

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (Å)
P.S	469	0,4	36
C8-P.A	375	0,31	35

Ces données sont donc cohérentes avec les précédentes et confirment la bifonctionnalisation de la porosité interne de la silice mésoporeuse. Elles démontrent aussi que des trimétoxysilanes – (MeO)<sub>3</sub>Si-R – ont tendance à oligomériser et d’autant plus facilement qu’ils sont moins encombrés stériquement au niveau du silicium que les autres silanes. Cette oligomérisation peut aller jusqu’à une obturation complète des pores, en particulier pour les chaînes en C3.

## **2) Analyse BET des Aerosil® 200**

Une analyse BET des catalyseurs à base l’Aerosil® 200 a été effectuée. Nous avons pour cela travaillé sur deux catalyseurs à base d’Aerosil® 200 sur lequel nous avons préalablement greffé une chaîne alkyle (C<sub>3</sub> ou C<sub>8</sub>) ainsi qu’une fonction thiol oxydée en SO<sub>3</sub>H. Les isothermes de ces deux catalyseurs sont représentées à la Figure 82.



**Figure 82 : Isotherme de deux catalyseurs à base d'Aerosil® 200**

Selon la nomenclature IUPAC (Figure 56), nous sommes ici dans le cas III, *ie.* d'un matériau non poreux ayant une très faible interaction entre la silice (adsorbant) et l'azote (adsorbé). On constate en effet une grande différence avec les courbes d'adsorption-désorption des silices mésoporeuses étudiées plus haut. L'hystérèse au-dessus de  $P/P_0 = 0.9$  correspond à l'adsorption dans les espaces vides entre les nano-billes ( $\varnothing \sim 150 \text{ \AA}$ ) de cette silice en partie arrangées en empilement non compact (Tableau 14). La baisse notable de surface spécifique – divisée par 2 – est surprenante car la taille d'une chaîne en C8 avec la fonction silane est tout au plus de  $10 \text{ \AA}$ . Typiquement, une monocouche de silane pourrait à la rigueur amener le diamètre à passer d'environ  $150$  à  $170 \text{ \AA}$  pour une diminution de surface d'environ 12%. La perte de surface observée est beaucoup plus importante et provient d'un autre phénomène. En effet, elle peut provenir d'un changement de compacité produisant un nombre beaucoup plus grand de points de contact entre les billes qui sont dures puisqu'en silice pure. Alors que leurs analogues greffés deviennent mous avec la monocouche organique. Les points de contact deviennent alors des



plages de contact inaccessibles au gaz dont l'étendue augmente avec l'épaisseur de la couche molle. L'hystérésis absente sur l'isotherme d'adsorption-désorption d'une Aerosil non fonctionnalisée apparaît nettement ici mettant en évidence une forte compaction des billes après fonctionnalisation. Il n'en reste pas moins que l'empilement n'est pas compact puisqu'il produirait des cavités environ 2 fois plus petites que le diamètre de la bille soit environ 70 Å au lieu de 300 Å mesuré.

**Tableau 14 : Caractéristique des catalyseurs à base d'Aerosil® 200**

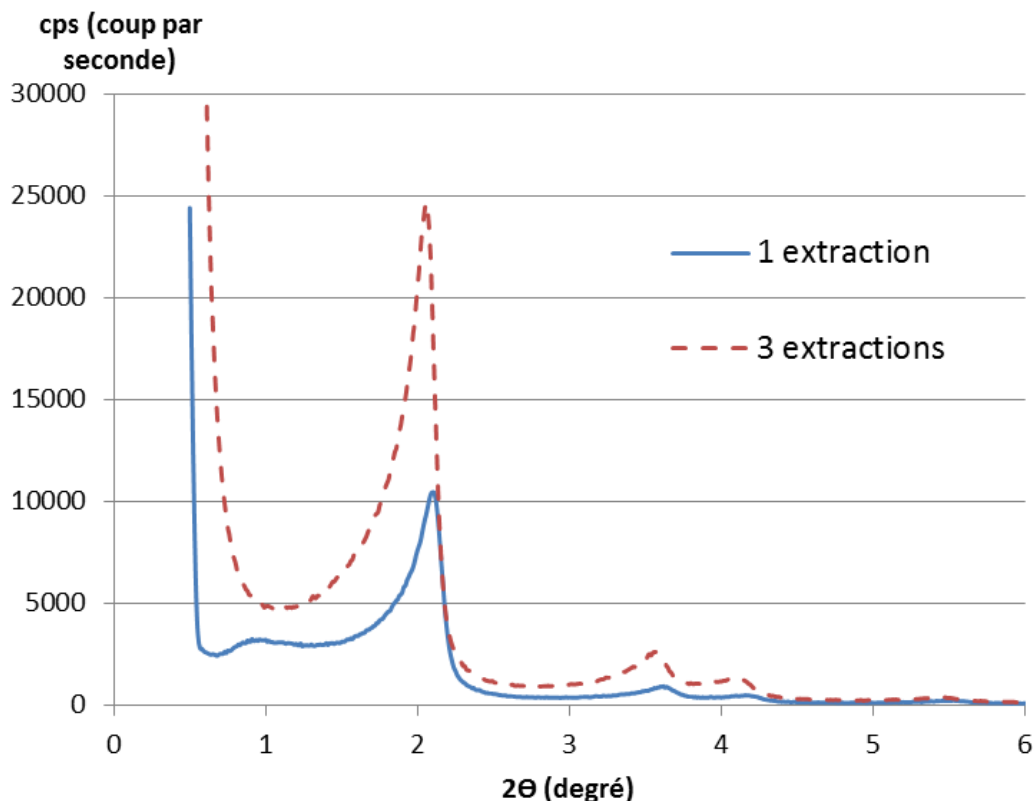
Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (Å)
C <sub>3</sub> -Aerosil-C <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	174	1,28	294
C <sub>8</sub> -Aerosil-C <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> H	84	0,64	306

Nous allons maintenant nous intéresser à la structure des matériaux.

## V.3 Diffraction par rayons X

### 1) Angle de diffraction

La technique de diffraction des Rayons X (DRX) nous permet d'obtenir un diagramme d'intensité diffractée en fonction de l'angle duquel on tire la structure des solides. A partir de la taille de maille qui est ici hexagonale, nous allons pouvoir obtenir l'épaisseur des murs.

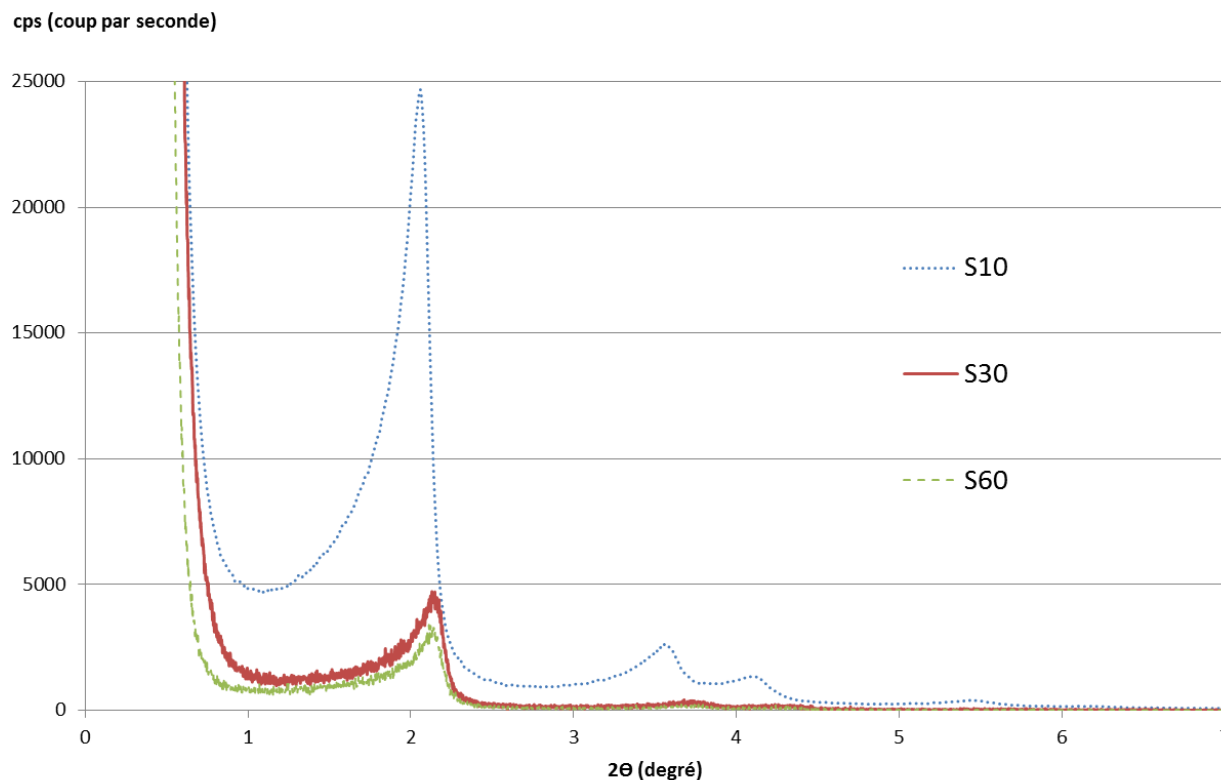


**Figure 83: Diffractogramme de MCM-41 après 1 et 3 extractions chimiques**

Les 2 diffractogrammes de la Figure 83 se caractérisent par quatre pics bien définis, indexés comme étant les réflexions dont les indices de Miller sont (100), (110), (200) et (210) (par ordre de  $2\theta$  croissant) pour une structure hexagonale de type  $P6mm$ . La similarité des deux diffractogrammes (même angle de diffraction) indique la conservation de la structure hexagonale de la MCM-41 tout au long des extractions chimiques. Cela signifie que les extractions chimiques ne modifient pas la structure de la MCM-41.

Cependant on constate qu'après trois extractions, les pics sont plus intenses qu'après une extraction. De même, pour un angle d'environ  $1^\circ$ , nous obtenons un minimum très clair après trois extractions, tandis qu'après une extraction, le minimum n'est pas très précis. Ces différences sont liées à la présence de tensioactif résiduel à l'intérieur des pores et une diminution du contraste des densités électroniques entre les parois (très denses) et les canaux plus ou moins remplis. Cela confirme ce que nous avons préalablement démontré par ATG et par BET (Comparaison entre extraction chimique et élimination par calcination

Nous allons maintenant nous intéresser aux DRX de trois échantillons ayant eu trois temps de synthèse différents : 10 (S10) ; 30 (S30) et 60 (S60) minutes (Figure 84).



**Figure 84: Diffractogramme de MCM-41 pour 10; 30 et 60 min de synthèse**

La Figure 84 se caractérise, comme précédemment, par quatre pics bien définis. La similarité des deux spectres (même angle de diffraction) nous indique la conservation de la structure hexagonale de la MCM-41 quelque soit le temps de synthèse. Cela signifie que le temps de synthèse ne modifie pas la structure de la MCM-41.

Cependant, on constate que plus le temps de synthèse a été long et moins les pics sont intenses. Comme précédemment cette baisse d'intensité est liée à la présence du tensioactif retenu à l'intérieur des pores ce qui a pour effet de diminuer le contraste entre le pores et le mur de silice. Il faut aussi noter que s'ajoute à cela une perte partielle de la structure constatée à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote.

## 2) Paramètre de mailles et épaisseur des murs

Nous allons maintenant nous intéresser aux paramètres de mailles de la MCM-41 ainsi qu'à l'épaisseur des murs.

**Tableau 15 : Paramètres de mailles et épaisseur des murs de la MCM-41 pour différents temps de synthèse**

Synthèse	Temps de palier (min)	Paramètre de maille $a$ (Å)	Epaisseur des murs $E$ (Å)
S10	10	49	14
S30	30	48	12
S60	60	46	10

Le Tableau 15 nous montre qu'une augmentation du temps de synthèse de la MCM-41 entraîne une baisse du paramètre de maille ce qui est cohérent avec l'hypothèse de densification des murs formulées lors de la discussion sur les isothermes d'azotes. Puis grâce aux diamètres des pores obtenus précédemment nous pouvons en déduire l'épaisseur des murs. La tendance est à un mur plus étroit mais très vraisemblablement plus dense comme suggéré plus haut pour un temps plus long de plateau.

Nous allons maintenant étudier l'influence de la calcination sur le paramètre de maille et sur l'épaisseur des murs.

**Tableau 16: Paramètre de mailles et épaisseurs des murs d'une MCM-41 synthétisée pendant 30 minutes (S30)**

Extraction/calcination	Diamètre pores (A)	Paramètre de maille a (A)	Epaisseur des murs E (A)
5 extractions	36	48	12
5 extractions + 1 calcination	34	47	13

Les données du Tableau 16 révèle une très faible variation des caractéristiques structurales cohérente avec une grande stabilité de la structure. On note toutefois une légère tendance à la contraction des pores et du paramètre de maille, d'une part et, d'autre part à l'épaississement des parois entre les canaux.

**Tableau 17: Paramètre de mailles et épaisseurs des murs d'une MCM-41 synthétisée pendant 60 minutes (S60)**

Extraction/calcination	Diamètre pores (A)	Paramètre de maille a (A)	Epaisseur des murs E (A)
5 extractions	36	46	10
5 extractions + 1 calcination	34	48	12

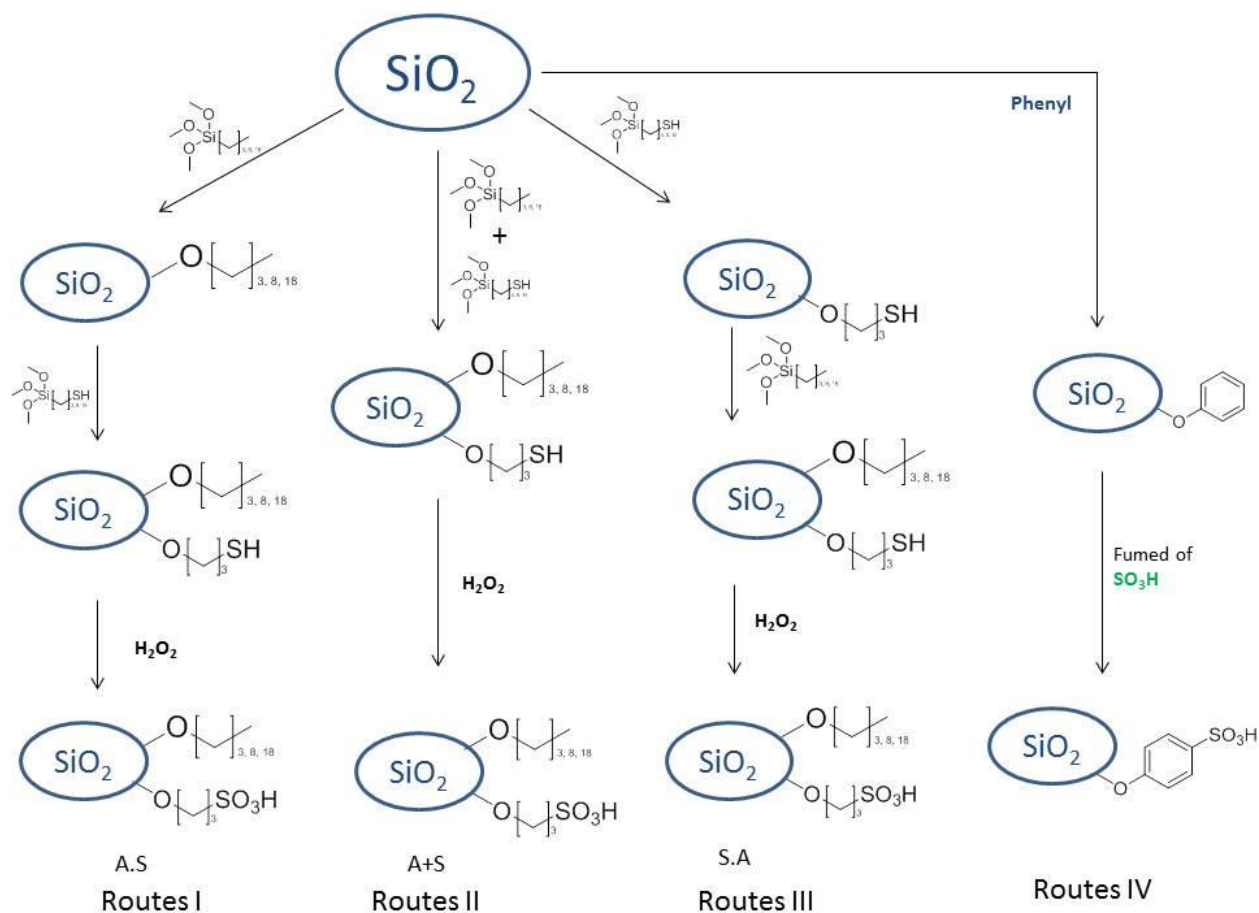
Les données structurales du S60 après 5 extractions et après calcination sont comme précédemment très proches (Tableau 17). L'évolution suit la même tendance mais avec une plus grande amplitude. Toutefois, le solide final dans les deux cas converge vers les mêmes caractéristiques indiquant que la S60 est moins stabilisée que la S30. Cela peut paraître paradoxal mais en parfait accord avec les résultats publiés par le Laboratoire de Chimie de Lyon comme quoi une montée rapide évite une reconstruction plutôt destructive de l'arrangement hexagonal.

Les informations fournies par les DRX nous confirment qu'il vaut mieux synthétiser la MCM-41 pendant 10 min et faire plusieurs extractions chimiques du tensioactif et finalement éviter d'effectuer une calcination.

Après avoir optimisé toutes les conditions de synthèse de la MCM-41, nous allons maintenant nous intéresser à l'optimisation de la fonctionnalisation de nos catalyseurs.

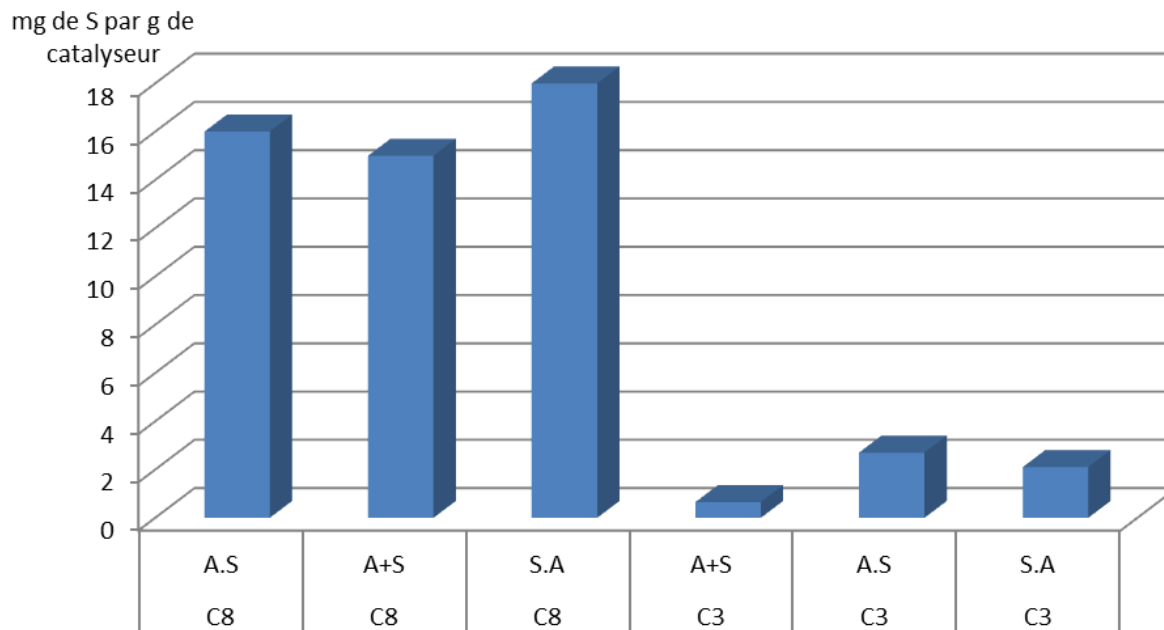
## **V.4 Analyse élémentaire en Carbone et en Soufre**

Comme nous l'avons vu dans la partie expérimentale, plusieurs voies de synthèse ont été suivies pour synthétiser nos catalyseurs (Figure 85). De même différentes longueurs de chaînes alkyles ont été utilisées. Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact des chaînes alkyles greffées sur la quantité de soufre présent dans l'échantillon final.



**Figure 85: Schéma de synthèse des catalyseurs à base de  $\text{SiO}_2$**

L'objectif de ces mesures était de voir si l'ordre de greffage de nos réactifs avait eu un impact sur la teneur en soufre de nos catalyseurs. De même, nous souhaitions savoir si la longueur de la chaîne alkyle avait également un impact sur la teneur en soufre (Figure 86 et Figure 87).

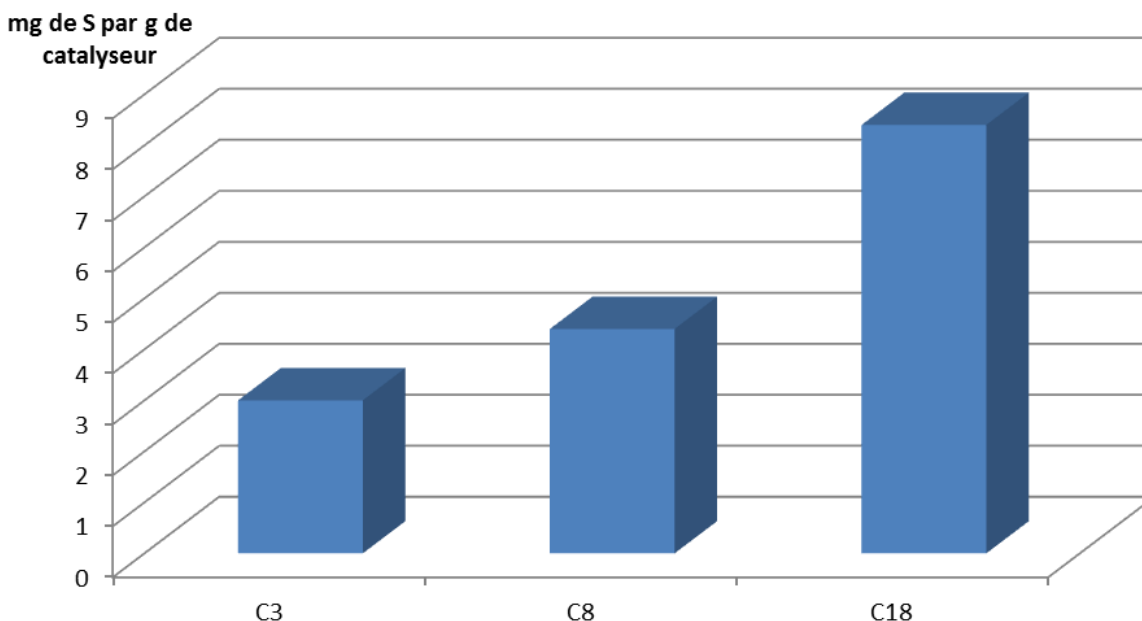


**Figure 86: Quantité de soufre (mg de S par g de catalyseur) des catalyseurs à base MCM-41 selon le mode de greffage de la fonction annexe hydrophobante en C<sub>3</sub> ou C<sub>8</sub>.**

On constate que la quantité de soufre est similaire quelle que soit la voie utilisée. Il n'a donc pas d'effet déterminant de l'ordre de greffage des silanes sur la teneur en Soufre. Cependant, il apparaît clairement que la teneur en soufre est très nettement supérieure lorsque la chaîne greffée est en C<sub>8</sub> au lieu de C<sub>3</sub>. Cela pourrait aussi s'expliquer par un greffage limité par une obturation des canaux à leur entrée. Ainsi, la quantité de matière greffée en serait limitée. Il n'est donc pas étonnant que le catalyseur A+S-C<sub>3</sub> contienne le moins de chaînes propylthiols. Par ailleurs, il est mieux de greffer le propylthiol (équivalent C<sub>4</sub>) en premier (A.S-C<sub>3</sub>) que l'inverse (S.A-C<sub>3</sub>) lorsque la chaîne alkyl est courte (C<sub>3</sub>) parce que le silane correspondant est très obturant. Inversement, une chaîne longue associée à une fonction triméthoxysilane moins oligomérisante et moins obturante permet de limiter la propension du propylthioltriméthoxysilane à oligomériser ce qui est cohérent avec les analyses comparées dans la Figure 86.

Nous allons maintenant effectuer la même étude sur des catalyseurs à base d'Aerosil® 200





**Figure 87: Quantité de soufre (mg de S par g de catalyseur) dans les catalyseurs à base d'Aerosil® 200 (A+S)**

La teneur en soufre des catalyseurs à base de silice type Aerosil augmente avec la longueur de la chaîne alkyle comme pour les catalyseurs à base des MCM-41 (Figure 86 et Figure 87). De premier abord, c'est très surprenant car ce type de silice se présente sous forme de billes faiblement compactées et non poreuses pour laquelle la limitation diffusionnelle est certainement négligeable en comparaison de celle opérant dans les nano-canaux d'une silice de type MCM-41. Par ailleurs la quantité de soufre est intermédiaire entre celle de la série C<sub>3</sub> et celle de la série C<sub>8</sub> dans les MCM-41. Pour comparer et rationaliser les résultats il faut se rapporter non pas à la masse mais plutôt à la surface exposée selon le support et la nature de traitement de la surface.

En fait, il est plus judicieux de se rapporter au taux de recouvrement théorique attendu pour une monocouche et la proportion de surface recouverte dans les divers catalyseurs. Evaluons tout d'abord l'occupation d'une monocouche de molécules à longue chaîne en conformation gauche qui seraient en contact de Van der Waals les unes avec les autres en considérant leur projection selon l'axe longitudinal. Cette projection est bien connue et vaut 0,25 nm<sup>2</sup> ce qui correspond à 4 molécule/nm<sup>2</sup>. Pour une silice de 150 m<sup>2</sup>/g cela correspond à environ 1 millimole par gramme et pour une MCM-41 environ 6 millimole/g soit respectivement, 32 et 192 mg de soufre par gramme de silice en comptant un atome de soufre par fonction. En utilisant ce calcul, on trouve pour

l'Aerosil en utilisant les teneurs en soufre mesurées un taux de recouvrement d'environ 8, 15 et 28 % respectivement pour les fonctions propylthiol greffées simultanément avec des chaînes en C<sub>3</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>18</sub>. Dans la MCM-41, ce taux varie entre 8 et 9% pour la fonction acide en présence de chaîne C<sub>8</sub> et entre 0.2 et 1 % en présence de chaîne C<sub>3</sub>. Cela donne la mesure du problème de diffusion et d'homogénéité du dépôt dans la MCM-41. Avec les C<sub>8</sub> on a deux fois moins de fonctions acides par unité de surface que sur une Aerosil ce qui reste raisonnable compte tenu de l'étroitesse des pores ( ~ 3 nm) alors qu'en présence de C<sub>3</sub> le dépôt est au mieux 15 fois plus faible voire 75 fois inférieur dans le pire des cas.

Après avoir étudié la teneur en soufre, nous nous sommes intéressés à la taille des particules.

## V.5 Tailles des particules

Nous avons pu constater dans la littérature que la taille des particules avait un impact sur la stabilité des émulsions. En effet, plus l'émulsion sera stable et plus la conversion des réactifs devrait être élevée.

Les résultats de la taille des particules sont à prendre avec précaution, en effet, si les particules s'agglomèrent, les résultats seront alors faussés. Nous avons pour cela éliminé les résultats incohérents et avons travaillé avec des moyennes.

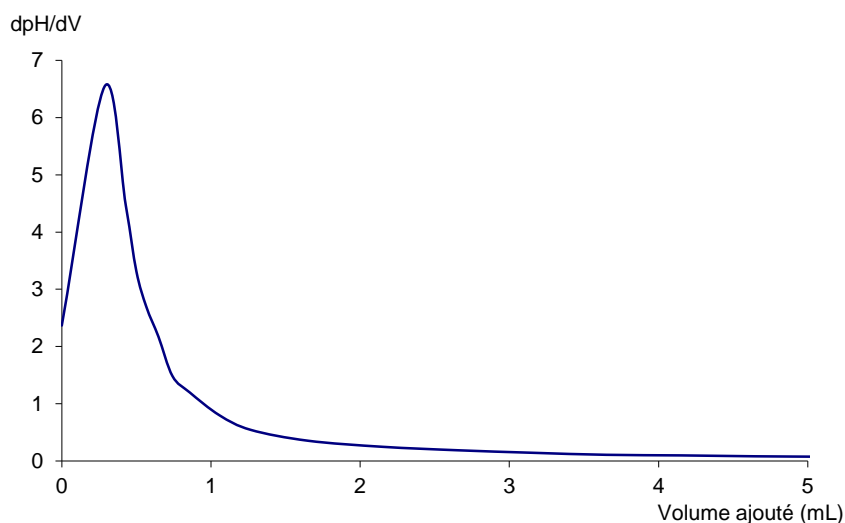
Le diamètre moyen des particules à base d'Aerosil<sup>®</sup> 200 est de 150 Å. Tandis que celui des particules à base de MCM-41 est supérieur à 350 nm.

Nous avons également pu constater que l'ordre de greffage des fonctions thiols et chaînes alkyles n'avait pas d'influence sur la taille des particules.

Après avoir étudié la teneur en soufre et à la taille des particules, nous nous sommes intéressés à l'acidité des catalyseurs.

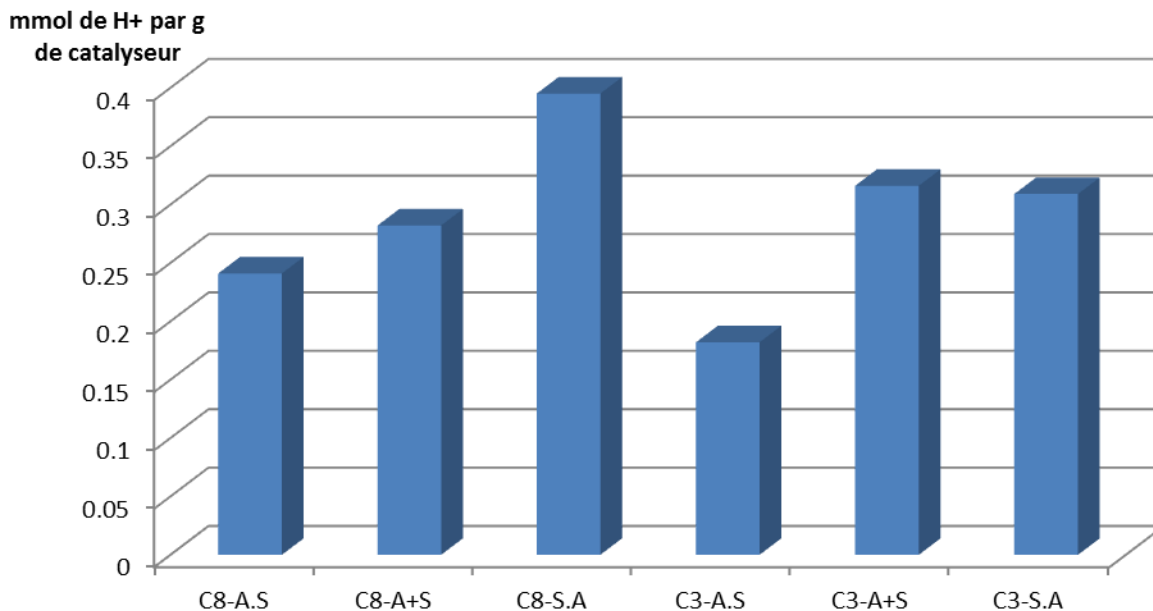
## V.6 Acidité des catalyseurs

La propriété acide des catalyseurs dépend du nombre de fonctions acides et de leur pKa qui mesure la force de cette acidité. La relation de cette propriété avec les paramètres de synthèse (ordre de greffage, longueur de chaîne, support) font l'objet de cette partie. Le paramètre le plus simple à mesurer est la quantité de fonctions acides qui revient à une titration. Le challenge est de le réaliser sur un solide ce qui fut l'occasion d'une mise au point laborieuse qui fait intervenir la vitesse du titrage. C'est la raison pour laquelle nous avons finalement opté pour l'utilisation d'un titreur automatique pH-métrique qui permet une reproductibilité des résultats impossible à obtenir par titrage manuel. Par ailleurs, nous avons utilisé systématiquement la dérivée du pH par rapport au volume ajouté (Figure 88), pour la mesure du volume équivalent (maximum sur la courbe) et en déduire ainsi la quantité de fonction acide de chaque catalyseur.



**Figure 88: Courbe dérivée caractéristique de titration de l'acidité des catalyseurs : dérivé du pH par rapport au volume de soude ajoutée en fonction du volume de soude ajouté**

La solution titrante était une solution aqueuse de NaOH (0,01 mol/L). Les résultats reportés dans la Figure 89 sont donnés en millimole de H<sup>+</sup> par gramme de catalyseur. Le maximum correspond au point d'inflexion pris ici comme étant l'équivalence. Il existe à la double et triple équivalence une irrégularité de pente que l'on observe parfois qui pourrait être due à des fonctions acides plus faibles que celle titrée (voir la discussion plus bas).



**Figure 89: Quantité de fonctions acides (mmol de H<sup>+</sup> par g de catalyseur) des catalyseurs à base de MCM-41 selon le mode de greffage de la fonction annexe hydrophobante en C<sub>3</sub> ou C<sub>8</sub>.**

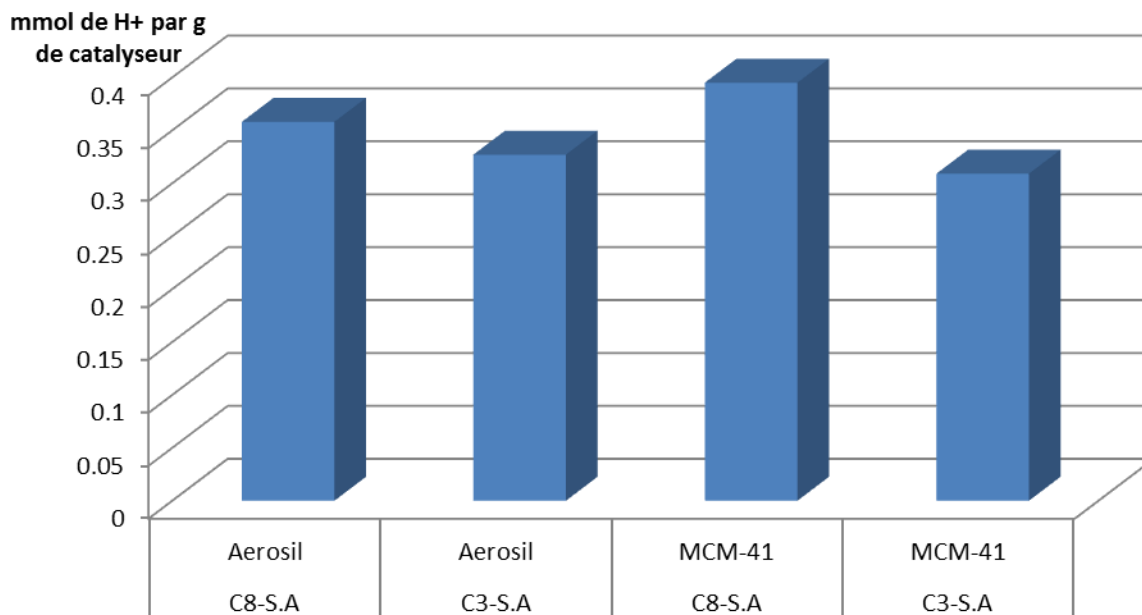
Bien que notre préoccupation première fut de savoir si la conversion des fonctions thiols en acide sulfonique fut efficace en la comparant à la teneur en soufre, nous aborderons d'abord les aspects qualitatifs relatifs aux effets de préparation des catalyseurs. En effet, en greffant d'abord la fonction propylethiol (C8-S.A et C3-S.A), la quantité d'acidité greffée est supérieure à celle obtenue par greffage simultané des fonctions propylethiol et des chaînes alkyles (C8-A+S et C3-A+S). Comme attendu, c'est en commençant par greffer d'abord la chaîne alkyle courte (C8-A.S et C3-A.S) que l'on bloque le plus l'accès à la surface et que l'on greffe le moins d'acide.

En fait on retrouve les mêmes tendances que pour la teneur en soufre. En effet, la Figure 89 est très similaire à la Figure 86 à la grande différence près que la quantité d'acide mesurée est proche dans les deux séries C<sub>8</sub> et C<sub>3</sub> alors que la seconde série contenait au mieux 8 fois moins de soufre. Cette différence très notable pourrait s'expliquer par le fait que l'oxydation qui se fait en utilisant le peroxyde d'hydrogène aqueux est d'autant moins efficace que la surface est hydrophobe. Une autre explication serait tout simplement la véritable nature de l'acidité mesurée.

En fait, il faut réaliser que les acides sulfoniques greffés ne sont pas isolés à la surface de la silice. Dans leur voisinage proche, il peut y avoir non seulement d'autres fonctions acides sulfoniques mais aussi des groupements silanol de la surface qui n'auraient pas réagi lors du greffage. La

quantité de ces derniers est d'ailleurs d'autant plus grande que le greffage est faible. Notons que les fonctions silanol ont des pKa compris entre 7 et 10 parce que la surface se comporte comme un macropolyacide dans lequel les fonctions acides sont en interaction l'une avec l'autre. Cette proximité peut aller jusqu'au partage de liaison hydrogène facilitant la perte des premiers protons (pKa abaissé) et rendant plus difficile la perte des derniers protons devant quitter une surface négativement chargée (augmentation du pKa). Le même effet de proximité de fonction devrait agir sur l'acidité des acides sulfoniques vicinaux dont le pKa de la fonction isolée est environ de 2. Cependant, la différence de pKa entre les deux types de fonctions est tel que cet effet devrait rester faible. Sur l'exemple de titrage de la Figure 88, on observe une trainée de la courbe dérivée entre l'équivalence au maximum vers 0,3 mL de NaOH et la triple-équivalence (0,9 mL) avec une brisure de pente au milieu qui sont une empreinte de la neutralisation de fonctions moins acides que celle prise en compte dans le calcul. Ce questionnement nous amène à la partie quantitative et au rapport entre la quantité de soufre initial et le nombre de fonctions acides finalement titrées.

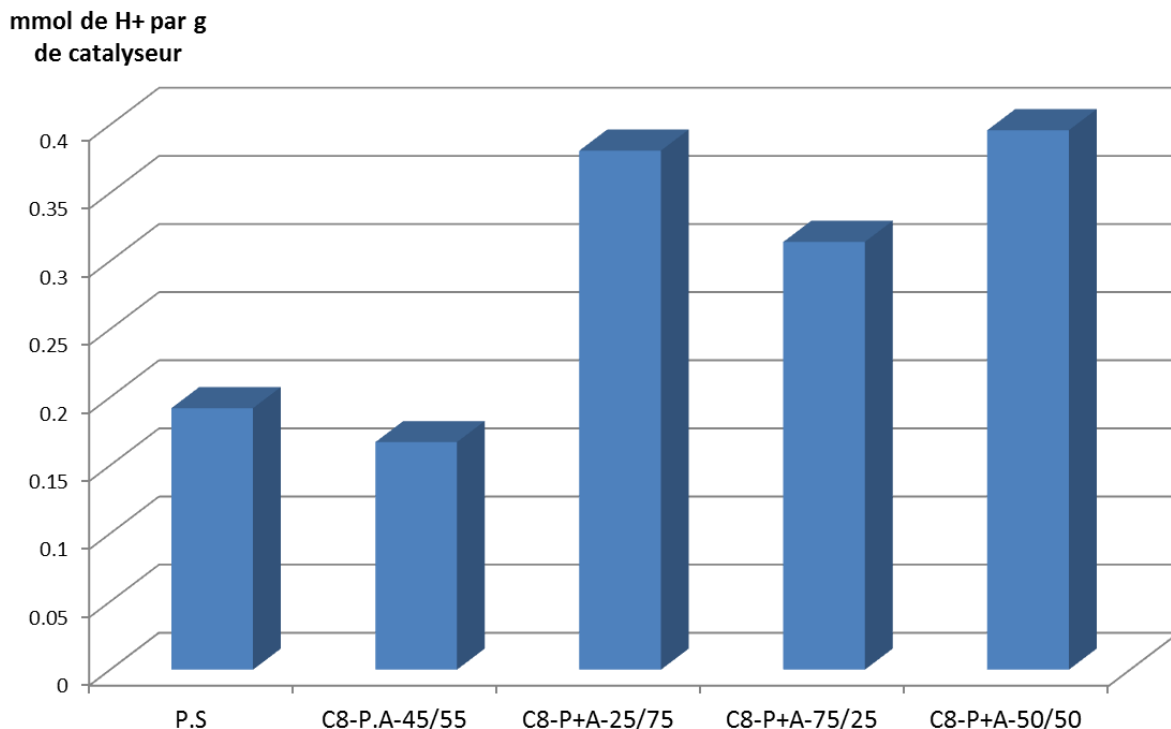
Nous avons également cherché à déterminer si la longueur de la chaîne alkyle a un impact sur l'acidité des catalyseurs (Figure 90).



**Figure 90: Quantité de fonctions acides greffées (en mmol de protons par g de catalyseur) en fonction du type de support (MCM-41 ou Aerosil® 200) et de la nature de la fonction alkyle (C<sub>3</sub> ou C<sub>8</sub> ici greffé en premier)**

On constate que quelle que soit la silice utilisée comme support (MCM-41 ou Aerosil® 200) plus la chaîne alkyle est longue et plus le catalyseur sera acide. Cette différence d'acidité peut s'expliquer par le fait que la chaîne alkyle rend les particules plus hydrophobes. On n'observe pas de différences significatives d'acidités entre les catalyseurs à base de MCM-41 et ceux à base d'Aerosil® 200 (Figure 90).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux catalyseurs comportant des groupements phényles et des chaînes alkyles (Figure 91).



**Figure 91: Différences d'acidité des catalyseurs à base de MCM-41 en fonction du ratio groupement phényle/chaîne alkyle**

Nous constatons que le greffage simultané de la chaîne alkyle et du groupement phényle permet une plus grande acidité que l'ajout de la chaîne alkyle sur des catalyseurs avec groupement phényle sulfoné. Par ailleurs le ratio chaîne alkyle/groupement phényle ne semble pas avoir beaucoup d'impact sur l'acidité des catalyseurs.

Après avoir étudié les caractéristiques propres de nos catalyseurs, nous nous sommes intéressés à leurs capacités à stabiliser des émulsions.

## V.7 Stabilité des émulsions

Nous avons voulu tester la capacité de nos particules à stabiliser des émulsions entre deux réactifs non miscibles. Nous avons pour cela choisi les réactifs de la réaction modèle d'acétalisation (éthylène glycol et nonanal). Ensuite, le glycol et le décanol ont été choisis pour étudier les particules à base de carbone.

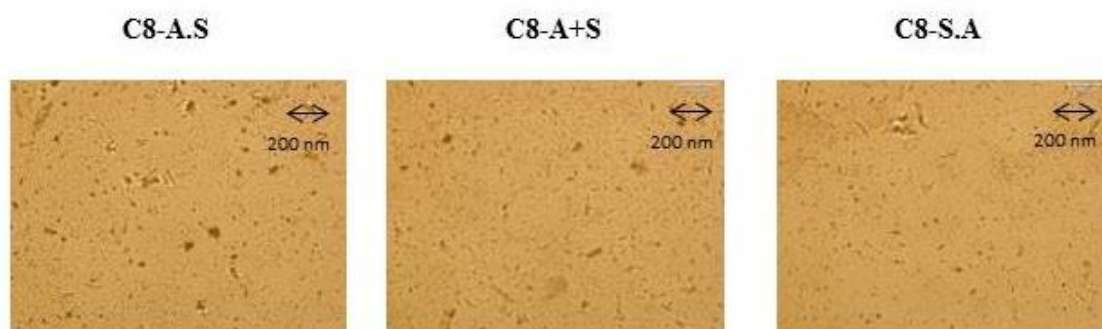
### 1) Emulsions nonanal-éthylène glycol stabilisée par des particules de MCM-41 et des particules d'Aerosil® 200

Nous nous sommes intéressés aux émulsions éthylène glycol-nonanal. Nous avons regardé les images microscopes de 4 types de catalyseurs :

- MCM-41 avec chaîne  $C_8$  et fonction  $SO_3H$  (nous avons testé les 3 voies de synthèse : C8-AS, C8-A+S et C8-S.A (Figure 92)
- MCM-41 avec chaîne  $C_3$  et fonction  $SO_3H$  (nous avons testé les 3 voies de synthèse : C3-AS, C3-A+S et C3-S.A (Figure 93)
- MCM-41 avec groupe phényle sulfoné : P.S (Figure 94)
- Aerosil® 200 avec chaîne  $C_{18}$  et fonction  $SO_3H$  (Figure 94)

Pour former ces émulsions, 0,05 g de particules ont été mis en présence de 1,5 g de nonanal et 1,3 g d'éthylène glycol. Le tout a été mélangé pendant 5 min à 13000 tours par minute avec un homogénéiseur.

#### *a) Emulsion nonanal-éthylène glycol en présence de particules C8-AS, C8-A+S et C8-S.A*



**Figure 92: Image microscopique de mélange nonanal-éthylène glycol en présence de MCM-41 avec chaîne alkyle  $C_8$  et fonction  $SO_3H$**

Nous pouvons constater que quel que soit l'ordre de greffage de nos particules nous n'arrivons pas à former des émulsions stables au tout début de la réaction.



*b) Emulsion nonanal-éthylène glycol en présence de particules C3-AS, C3-A+S et C3-S.A*



**Figure 93: Image microscopique de mélange nonanal-éthylène glycol en présence de MCM-41 avec chaîne alkyle C<sub>3</sub> et fonction SO<sub>3</sub>H**

Comme précédemment, nous pouvons constater que quel que soit l'ordre de greffage de nos particules nous n'arrivons pas à former des émulsions stables au début de la réaction.

L'ordre de greffage, comme la longueur de la chaîne alkyle ne semble pas avoir d'influence pour stabiliser les émulsions glycol-nonanal.

*c) Emulsion nonanal-éthylène glycol en présence de particules P.S et Aerosil*



**Figure 94: Image microscopique de mélange nonanal-éthylène glycol en présence de deux catalyseurs différents**

Nous pouvons constater que les catalyseurs à base de groupe MCM-41 ayant un groupe phényle sulfoné et ceux à base d'Aerosil<sup>®</sup> 200 stabilisent beaucoup plus facilement les émulsions glycol-nonanal que les catalyseurs à base de MCM-41 et ayant des chaînes alkyles.

Cependant les gouttelettes sont plus petites dans l'émulsion formée par les particules d'Aerosil<sup>®</sup> 200 que celles formées par les particules de MCM-41. Nous avons vu précédemment que les particules d'Aerosil<sup>®</sup> 200 sont plus petites que celles de MCM-41. Nous pouvons donc supposer que plus les particules seront petites et plus elles pourront créer des émulsions avec de petites gouttelettes et ainsi mieux stabiliser les émulsions.

Nous allons maintenant nous intéresser à un autre système (Glycol-décanol) avec d'autres particules de Pickering (les nanoparticules de carbone).

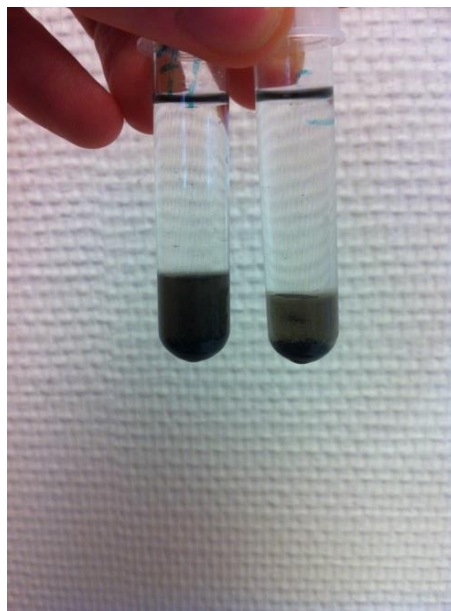
## **2) Emulsions Glycol-décanol stabilisée par des nanoparticules de carbone**

L'objectif de la sulfonation des nanoparticules de carbone était de greffer sur celles-ci des fonctions  $\text{SO}_3\text{H}$ . Pour cela deux sulfonations différentes ont été effectuées : la première à température ambiante pendant 12 h (NC-TA). La deuxième à 130°C (NC-130) pendant 12 h également. Le ratio de sulfonation peut modifier la balance hydrophile/hydrophobe de ces nanoparticules de carbone.

Les émulsions ont été effectuées dans un système biphasique : glycol-décanol. Ces deux réactifs sont liquides et non miscibles à température ambiante (Figure 95 et Figure 96).



**Figure 95: Photo d'un mélange glycol-décanol en présence de nanoparticules de carbone sulfonée juste après agitation (à gauche NC-TA à droite NC-130)**



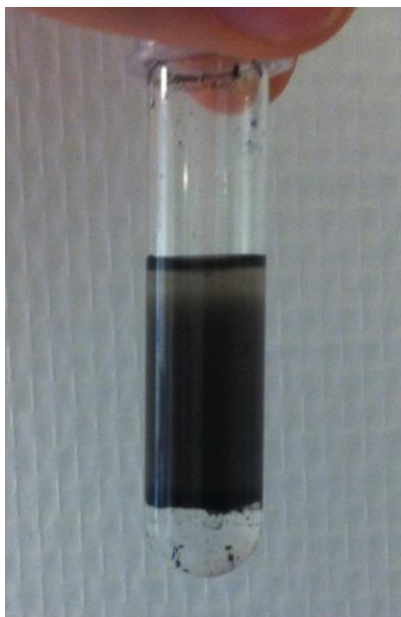
**Figure 96: Photo d'un mélange glycol-décanol en présence de nanoparticules de carbone 1 h après agitation (à gauche NC-TA à droite NC-130)**

Les deux émulsions ne sont pas stables à température ambiante. Néanmoins celle créée à partir de particules peu sulfonées (NC-TA) est plus stable.

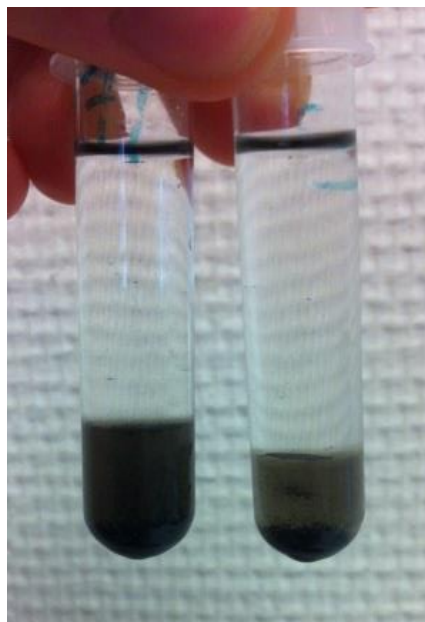
Nous avons également souhaité connaître l'affinité de différentes nanoparticules de carbone avec le glycol et le décanol, *ie.* déterminer dans quelle phase ces nanoparticules se situaient (Figure 97 et Figure 98).

En augmentant le degré de sulfonation des particules on augmente le caractère hydrophile de celles-ci. Lors de la création d'émulsions de Pickering, les particules qui stabilisent le mieux les émulsions seront celles qui se placeront le mieux à l'interface, *ie.* celles qui seront ni trop hydrophiles, ni trop hydrophobes.

Dans le cas d'un mélange glycol-décanol, les nanoparticules de carbone sulfonées seront trop hydrophiles. Il est donc nécessaire de rechercher le degré de sulfonation optimal pour stabiliser les émulsions.



**Figure 97: Photo d'un mélange glycol-decanol en présence de nanoparticules de carbone non sulfonées 1 h après agitation**



**Figure 98: Photo d'un mélange glycol-decanol en présence de nanoparticules de carbone sulfonée 1 h après agitation (à gauche NC-TA à droite NC-130)**

La Figure 97 nous indique que les nanoparticules de carbones non sulfonées sont présentes dans la phase décanol. Tandis que celles sulfonées (NC-TA et NC-130) sont présentes dans la phase glycol (Figure 98).

Les nanoparticules de carbone non sulfonées sont hydrophobes. Par contre la sulfonation les rend plus hydrophiles. Une sulfonation à basse température les rendra partiellement hydrophiles, ce qui leur donnera un caractère amphiphile. Tandis qu'une sulfonation à haute température les rendra complètement hydrophile.

En fonction du système biphasique souhaité, il peut être intéressant d'ajuster le degré de sulfonation afin d'obtenir des particules pouvant se placer le mieux possible à l'interface.

Nous avons étudié les caractéristiques physico-chimiques de nos catalyseurs. Nous avons vu que l'ordre de greffage, la longueur de la chaîne alkyle et le support utilisé modifiaient l'acidité et la balance amphiphile de ces solides.

Nous avons également constaté que ces paramètres modifiaient la stabilité des émulsions. Nous allons maintenant étudier leur activité catalytique. L'acidité des catalyseurs va-t-elle avoir un

impact sur la conversion et la sélectivité de nos réactifs ? La capacité à former et à stabiliser des émulsions va-t-elle permettre d'obtenir une meilleure conversion et une meilleure sélectivité ? Les catalyseurs les plus efficaces pour une réaction modèle donnée, le seront-ils également pour d'autres réactions modèles et pour la réaction cible ?

Nous répondrons à ces questions dans la partie résultats catalytiques.

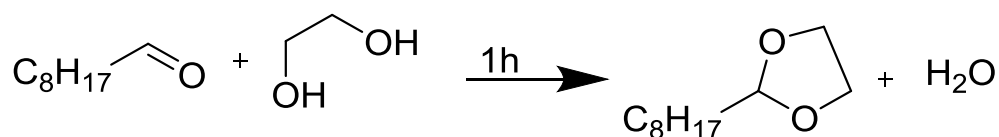
## VI Résultats catalytiques

Après avoir synthétisé les catalyseurs, nous les avons testés dans deux réactions modèles : l'acétalysation du nonanal et l'hydrolyse du monolauryl ester. L'objectif est de comparer les différences d'activités catalytiques (conversion et sélectivité), mais aussi leur capacité à stabiliser des émulsions.

Ces réactions modèles nous permettront de sélectionner les meilleurs catalyseurs et de les tester ensuite dans notre réaction cible : la synthèse d'éthers de glycérol à partir de dodécanol (Figure 39). Nous souhaitons également vérifier si les catalyseurs les plus efficaces pour les réactions modèles le sont aussi dans la réaction cible.

### VI.1 Acétalysation du nonanal

L'objectif de cette réaction est d'acétalyser un aldéhyde (nonanal) avec de l'éthylène glycol (Figure 99).



**Figure 99: Réaction d'acétalysation du nonanal**

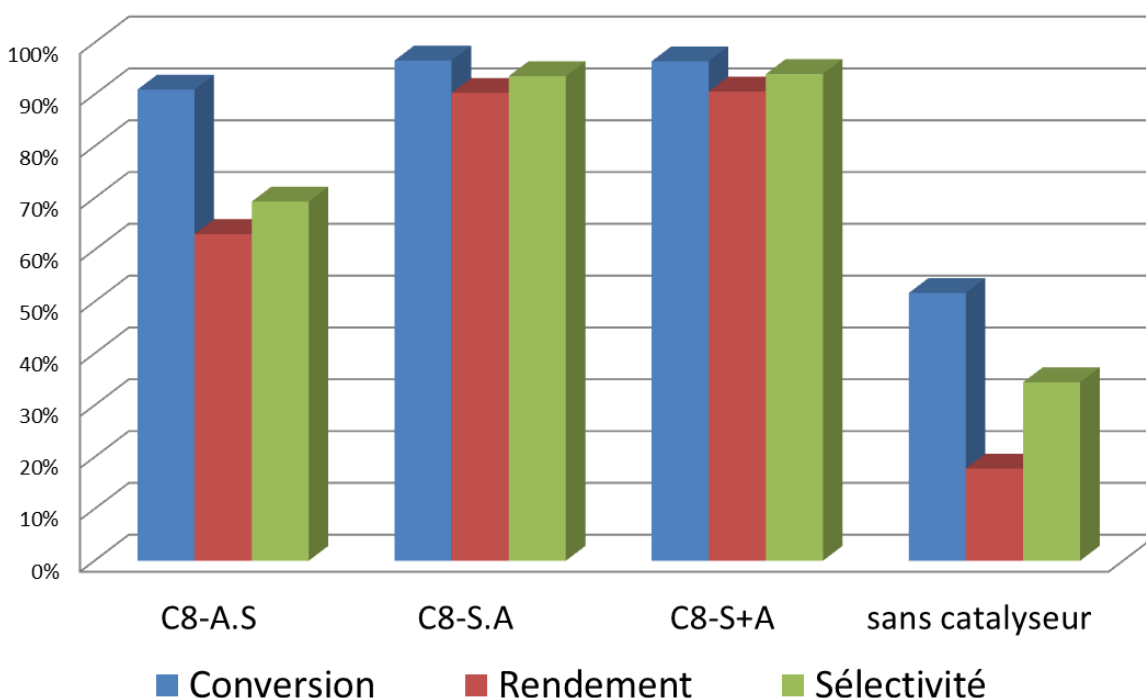
Cette réaction a été effectuée à 90°C durant 1 heure. A 90°C les conversions du nonanal sont parfois très élevées (voir totale), il est donc difficile de comparer les catalyseurs à cette température. Nous avons donc décidé de comparer certains de nos catalyseurs à plus basse température (30°C). En effet, en diminuant la température de réaction, on diminue également la conversion du nonanal. Nous pouvons ainsi comparer plus facilement les catalyseurs et déterminer lesquels sont les plus efficaces.

Les réactions d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol en présence de différents catalyseurs ont montré une grande diversité de résultats. Nous avons tout d'abord cherché à

déterminer si l'ordre de greffage de la fonction propyl thiol et de la chaîne alkyle avait un impact sur l'activité du catalyseur. Puis nous avons souhaité savoir si la longueur de la chaîne alkyle avait également un impact sur la réaction. Nous avons également étudié l'effet du greffage d'un groupement phényle sulfoné dans cette réaction d'acétalysation. Enfin, nous avons voulu regarder de plus près si les matériaux mésoporeux (MCM-41) présentaient un avantage par rapport aux non poreux. Un autre support de silice a pour cela été utilisé, l'Aerosil® 200. L'objectif était également de déterminer si la taille des particules avait un impact sur la réaction..

### 1) Influence de l'ordre de greffage sur la silice de type MCM-41

Nous avons utilisé trois voies différentes pour synthétiser les catalyseurs (Figure 85). Les résultats obtenus pour l'acétalysation à 90°C, en présence de catalyseurs avec chaîne octyle et fonction SO<sub>3</sub>H sont présentés dans la Figure 100 et le Tableau 18.



**Figure 100: Effet de l'ordre de greffage des chaînes C<sub>8</sub> et C<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H sur les conversions, rendements et sélectivités dans la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 90°C.**

**Tableau 18: : Effets de l'ordre de greffage des chaînes C<sub>8</sub> et C<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H sur les conversions, rendements et sélectivités dans la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 90°C**

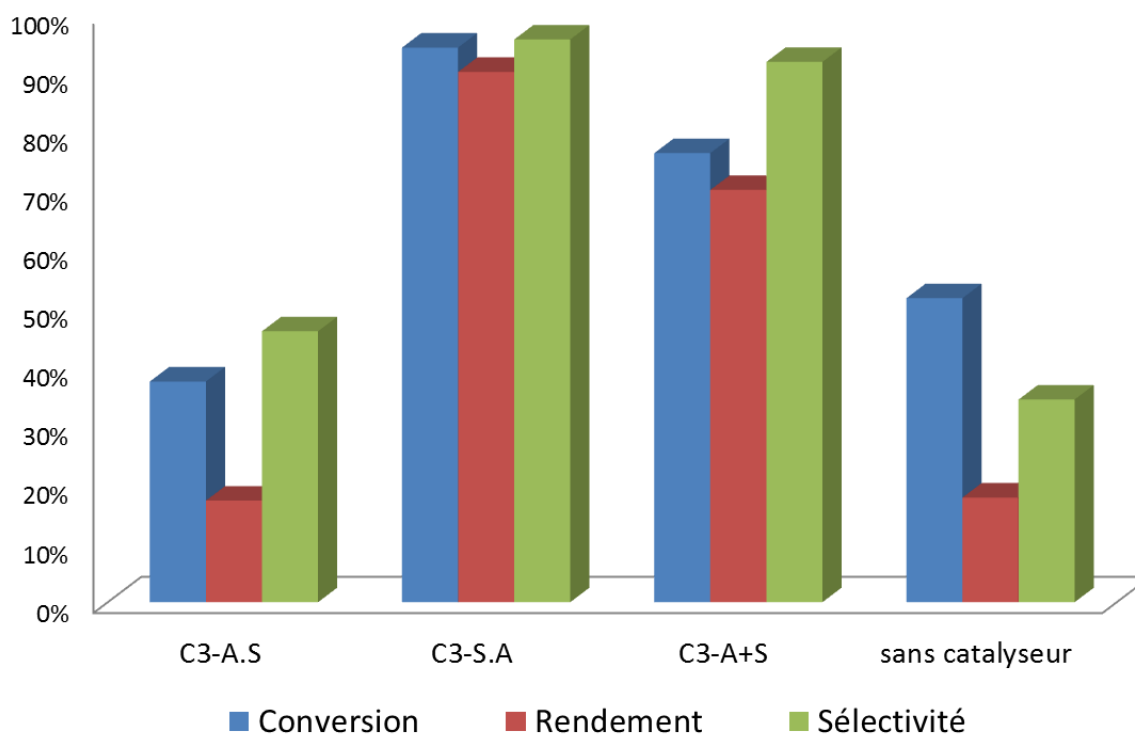
Catalyseur	Température	Conversion	Rendement	Sélectivité	Acidité	TON
	(°C)	%	%	%	mmol/g	
C8-A.S	90	91	63	69	0.24	727
C8-S.A	90	97	90	94	0.39	538
C8-S+A	90	96	91	94	0.28	850
Sans catalyseur	90	52	18	34		

A 90°C les catalyseurs C8-S.A (catalyseur ayant la fonction propyle-thiol greffée avant la chaîne alkyle) et C8-S+A (catalyseur ayant la fonction propyl-thiol greffée simultanément avec la chaîne alkyle) donne les meilleurs résultats en termes de conversion et de sélectivité (Figure 100).

Nous avons vu précédemment (Figure 89), que le catalyseur C8-S.A était plus acide que le C8-S+A, lui-même plus acide que le C8-A.S. cette différence d'acidité peut expliquer les différences d'activités catalytiques.

Nous avons ensuite voulu vérifier si cette hypothèse était également valable avec une chaîne propyle à la place de la chaîne octyle (Figure 101 et Tableau 19).





**Figure 101: Effets de l'ordre de greffage des chaînes  $C_3$  et  $C_3SO_3H$  sur les conversions, rendements et sélectivités dans la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à  $90^\circ C$**

**Tableau 19: : Effets de l'ordre de greffage des chaînes  $C_3$  et  $C_3SO_3H$  sur les conversions, rendements et sélectivités dans la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à  $90^\circ C$**

Catalyseur	Température	Conversion	Rendement	Sélectivité	Acidité	TON
	( $^\circ C$ )	%	%	%	mmol/g	
C3-A.S	90	76	70	92	0.32	621
C3-S.A	90	38	17	46	0.18	245
C3-S+A	90	94	90	96	0.31	783
Sans catalyseur	90	52	18	34		

A  $90^\circ C$  le catalyseur C3-S.A (catalyseur ayant la fonction propyle thiol greffée avant la chaîne alkyle) donne de meilleurs résultats en termes de conversion et de sélectivité (Figure 101).

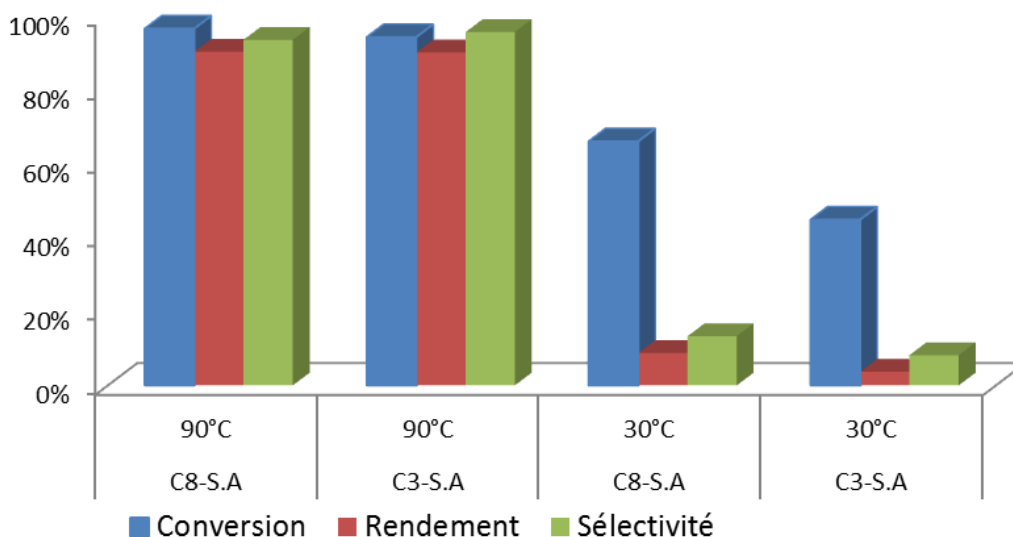
Nous avons vu précédemment (Figure 89), que le catalyseur C3-S.A était plus acide que le C3-S+A, lui-même plus acide que le C3-A.S. cette différence d'acidité peut expliquer les différences d'activité catalytique.

On peut donc en déduire que quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle, l'ordre de greffage aura un impact sur l'activité catalytique. En effet, c'est en commençant par greffer la fonction propyl thiol puis la chaîne alkyle ( $C_3$  ou  $C_8$ ) que l'on obtient les meilleurs conversions et sélectivités.

Les groupements thiols ont tendance à rester groupés lors du greffage. Or après oxydation, ce sont les fonctions propyl thiols oxydées qui catalysent la réaction. Nous pensons donc qu'en étant greffées en premier, les fonctions propyl thiols vont être mieux dispersées et donneront une activité catalytique optimale. Par contre lorsque l'on greffe en même temps chaînes alkyles et fonctions propyl thiols, il y a une compétition entre les 2 réactifs. Enfin lorsque le greffage des fonctions propyl thiols se fait dans une seconde étape, les fonctions propyl thiols se greffent sur les fonctions silanols disponibles. Après oxydation, elles sont moins disponibles pour la réaction. Nous avons vu précédemment (en comparant les Figure 86 et Figure 89) qu'avec une quantité de soufre similaire, les catalyseurs S.A sont plus acides que les catalyseurs S+A eux-mêmes plus acide que les catalyseurs A.S. Cela est valable pour les chaînes propyles comme pour les chaînes octyles.

## **2) Influence de la longueur de la chaîne alkyle greffée**

Nous avons souhaité déterminer si la longueur de la chaîne alkyle greffée sur la MCM-41 avait un impact sur la réactivité du catalyseur. Nous avons comparé les catalyseurs  $C_3$  et  $C_8$  possédant déjà les meilleures activités, ie. ceux dont on a d'abord greffé les fonctions propyles thiol, puis la chaîne alkyle ; et ceux à deux températures différentes (30°C et 90°C).

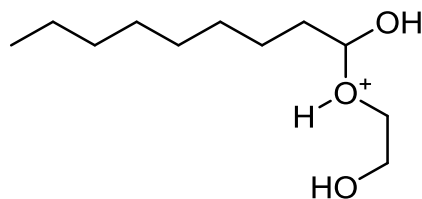


**Figure 102: Effets de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 30°C et à 90°C**

A 30°C comme à 90°C (Figure 102), le catalyseur C8-S.A permet une meilleure réactivité que le C3-S.A en termes de conversion et de sélectivité.

Or plus la chaîne alkyle est longue et plus les particules sont hydrophobes. En augmentant l'hydrophobicité de nos particules, celles-ci ont tendance à mieux se placer à l'interface entre le nonanal et le glycol et ainsi mieux stabiliser l'émulsion et donc améliorer l'activité catalytique du catalyseur.

A 30°C, nous constatons une conversion importante en nonanal mais une faible formation en acétal. Le chromatogramme CPG (Annexe 1) nous montre la présence d'un coproduit. Nous supposons que ce coproduit est un intermédiaire de la réaction (Figure 103).



**Figure 103: Intermédiaire réactionnel de la réaction d'acétalysation du nonanal par de l'éthylène glycol ((2-hydroxyethyl)(1-hydroxynonyl)oxonium)**

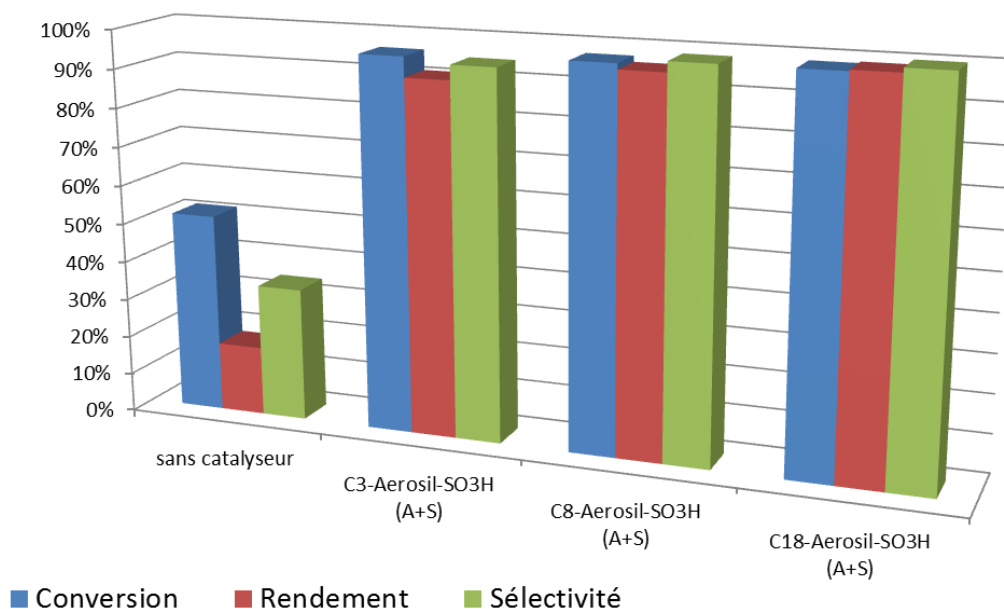
Ce coproduit n'a pas pu être caractérisé. Cependant ce coproduit sort de la colonne (Agilent HP-5) 10 minutes après l'acétal, il s'agit donc d'un produit mieux retenu sur la colonne. Le produit présenté à la Figure 103 est plus lourd et plus polaire que le nonanal ou que l'acétal, cela est donc cohérent avec le fait que ce produit sorte plus tard que le nonanal et l'acétal. Bien que nous n'en ayons pas la preuve, l'absence de ce produit lors des réactions à 90°C (Annexe 2) nous laisse penser que ce coproduit est un intermédiaire réactionnel.

### 3) Influence de la porosité du support silicique

Nous avons également voulu étudier l'influence de la porosité (mésoporosité) de notre support MCM-41 en le comparant à un support sans porosité interne, l'Aerosil® 200. Nous avons commencé par tester trois catalyseurs à bases d'Aerosil® 200. Ces trois catalyseurs sont de type C3-S+A ; C8-S+A et C18-S+A. Nous les avons tout d'abord testés dans notre réaction modèle à 90°C (Figure 104 et Tableau 20).

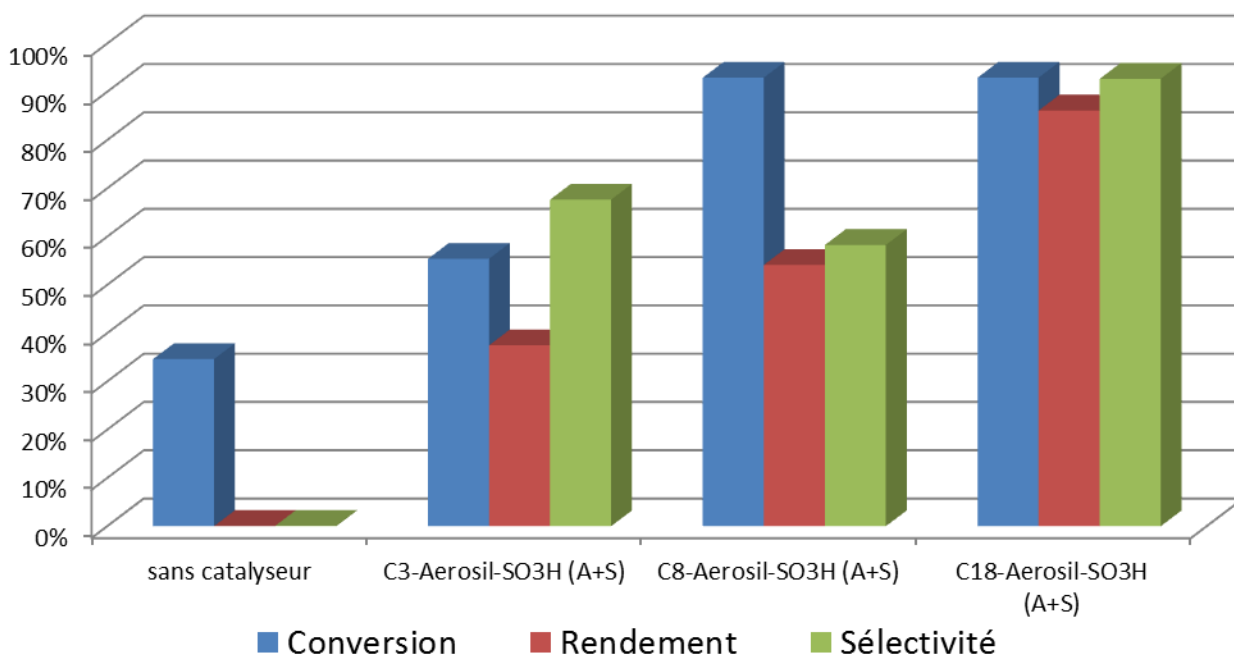
**Tableau 20: Effets de porosité interne du support silicilique (MCM-41 vs. Aerosil® 200) sur la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 30°C et à 90°C**

Catalyseur	Température	Conversion	Rendement	Sélectivité	Acidité	TON
	(°C)	%	%	%	mmol/g	
C3-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	90	96	91	95	0.33	765
C8-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	90	97	96	98	0.36	757
C18-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	90	99	99	100	0.22	1158
C3-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	30	55	37	68	0.33	358
C8-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	30	93	54	58	0.36	535
C18-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	30	93	86	93	0.22	847



**Figure 104: Effets de porosité interne du support silicilique (MCM-41 vs. Aerosil® 200) sur la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 90°C**

Les conversions, rendements et selectivités des acétalysations du nonanal à 90°C en présence de catalyseurs à base d'Aerosil® 200 avoisinant les 100 % (Figure 104), il ne nous a pas été possible de déterminer lequel de ces catalyseurs avait la meilleure activité catalytique. Nous avons donc retesté ces catalyseurs à plus basse température (30°C) (Figure 105 et Tableau 20).



**Figure 105: Effets de porosité interne du support silicilique (MCM-41 vs. Aerosil® 200) sur la conversion, le rendements et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 30°C**

Les résultats obtenus en présence de catalyseurs à base d'Aerosil® 200 montrent le même effet que les catalyseurs à base de MCM-41: plus la chaîne alkyle est longue et plus l'activité catalytique est importante.

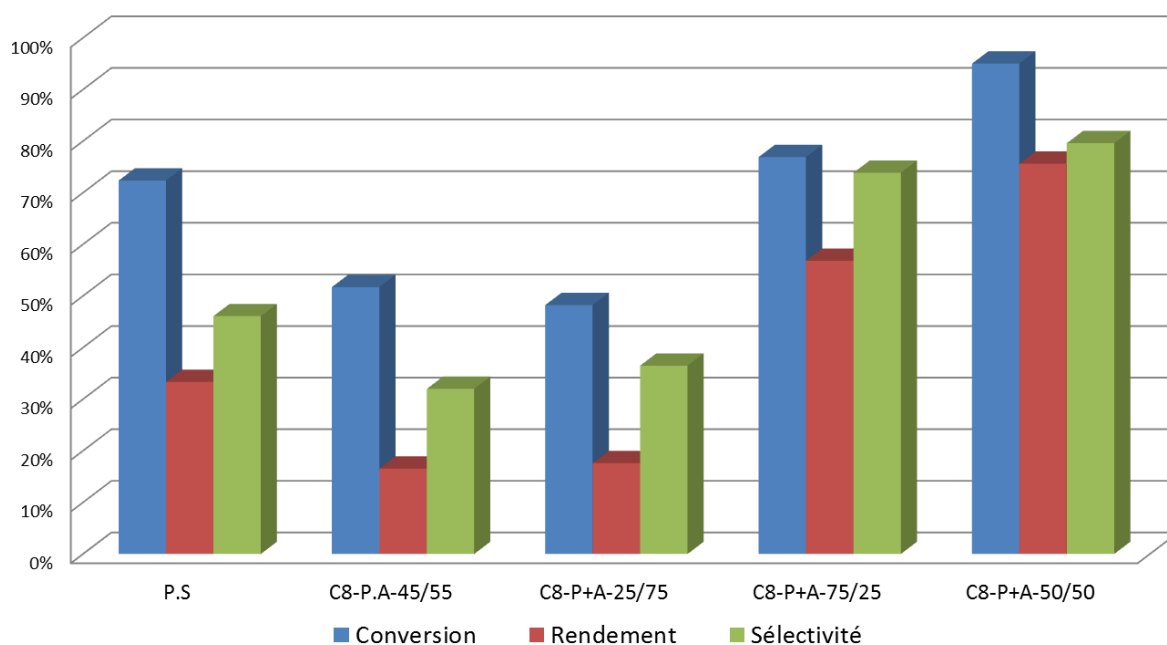
Nous pouvons donc en déduire que quel que soit le support à base de silice une longue chaîne alkyle permet d'avoir une meilleure activité catalytique pour cette réaction.

En effet, plus la chaîne alkyle est longue et plus nos particules sont lipophiles. En augmentant l'hydrophobicité de nos catalyseurs, ils se placent plus facilement à l'interface entre les deux réactifs utilisés. Les émulsions sont ainsi plus facilement stabilisées. En stabilisant les émulsions, on augmente la surface de contact entre les réactifs et donc l'activité catalytique du catalyseur.

#### 4) Influence du greffage de groupes phényles sulfoniques

Nous avons également souhaité étudier l'impact du greffage de groupes phényle sulfoniques, sur la silice, dans notre réaction modèle d'acétalysation. En effet, il nous semble intéressant d'augmenter la force acide en greffant ce groupement afin d'obtenir une force acide comparable

à l'acide paratoluène sulfonique (PTSA). Nous avons également étudié l'effet du ratio phénylesulfonique / chaîne alkyle ; ce ratio pouvant également modifier la balance hydrophile / lipophile de nos catalyseurs, et donc jouer sur sa position à l'interface.



**Figure 106: Effets du greffage de groupes phényles sulfoniques et de leur ratio par rapport aux groupements alkyles sur la conversion, le rendements et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 90°C**



**Tableau 21: Effets du greffage de groupes phényles sulfoniques et de leur ratio par rapport aux groupements alkyles sur la conversion, le rendements et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 90°C ainsi que le TON et l'acidité des catalyseurs**

Catalyseur	Température	Conversion	Rendement	Sélectivité	Acidité	TON
	(°C)	%	%	%	mmol/g	
P.S	90	72	33	46	0.19	457
C8- P.A-45/55	90	52	17	32	0.17	242
C8-P+A-25/75	90	48	18	36	0.38	122
C8-P+A-75/25	90	77	57	74	0.31	467
C8-P+A-50/50	90	95	76	80	0.39	493

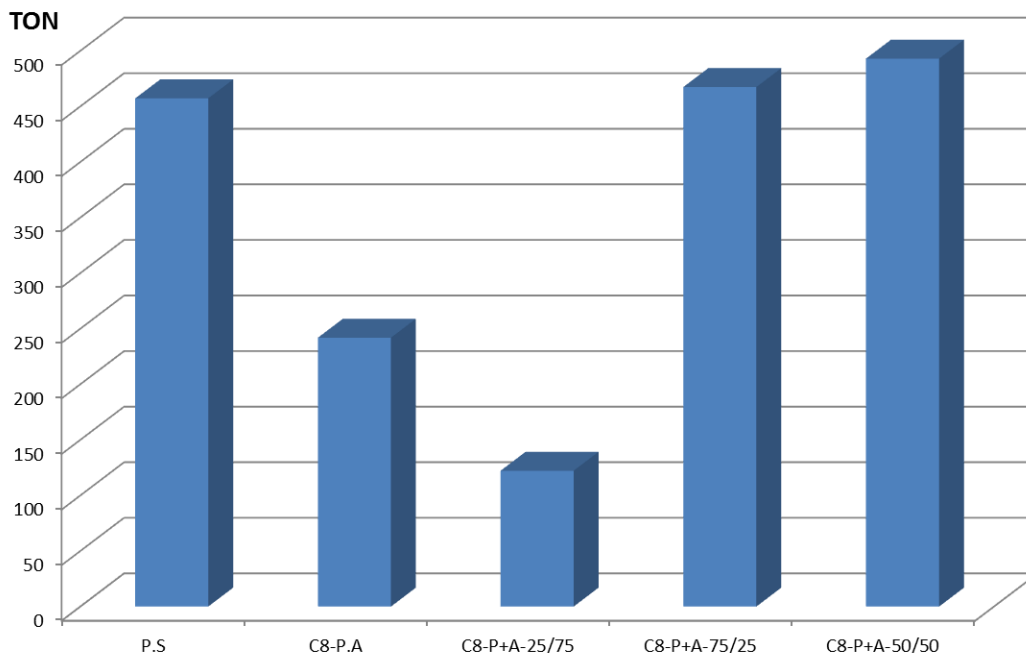
Le catalyseur P.S a été obtenu à partir de MCM-41 sur laquelle un groupe phényle a été greffé, puis sulfoné par de l'oléum (acide sulfurique fumant) (Figure 53). Des chaînes octyles sont ensuite greffées sur le catalyseur P.S pour obtenir du C<sub>8</sub>-P.A-45/55.

Les catalyseurs C8-P+A-25/75; C8-P+A-75/25 et C8-P+A-50/50 ont été obtenus par greffage simultané de la chaîne octyle et du groupement phényle (en faisant varier le ratio alkyle / phényle) puis ont été sulfonés comme précédemment.

La faible activité catalytique des catalyseurs P.S ou C8-P.A-45/55 peut s'expliquer par leur faible acidité (Figure 91).

La meilleure activité catalytique est obtenue avec le C8-P+A-50/50. Or nous avons constaté que les acidités des catalyseurs C8-P+A-25/75; C8-P+A-75/25 et C8-P+A-50/50 étaient très proches (Figure 91). Nous pensons donc que la différence d'activité catalytique est liée à la capacité de ces particules à stabiliser les émulsions et est donc liée à leur balance hydrophile-lipophile (HLB).

Nous allons pour cela nous intéresser aux TON (Turn Over Number) obtenus avec ces catalyseurs dans notre réaction modèle (Figure 107).

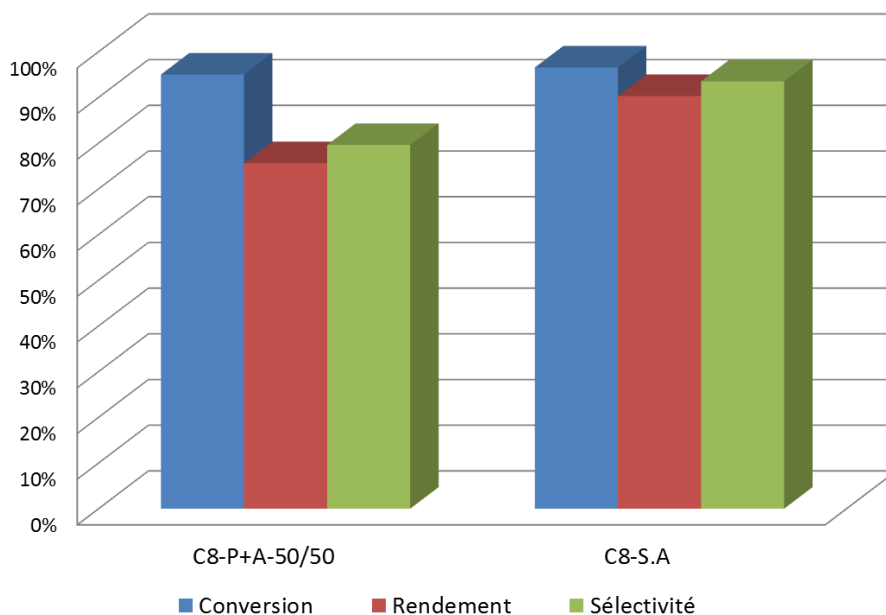


**Figure 107: Effets du greffage de groupes phényles sulfoniques et de leur ratio par rapport aux groupements alkyles sur le TON dans la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 90°C**

La Figure 107 nous montre que le TON obtenu avec le catalyseur C8-P+A-50/50 est également le plus élevé. Si cette différence est moins notable que pour les conversions (Figure 106), c'est tout simplement parce que le catalyseur C8-P+A-50/50 est légèrement plus acide que les autres. En effet, en divisant la conversion par la quantité de sites acides dans le milieu (pour obtenir le TON) l'écart est atténué mais reste en faveur du C8-P+A-50/50 (Tableau 21). Cette information confirme l'hypothèse préalable : le catalyseur C8-P+A-50/50 semble mieux stabiliser l'émulsion que les autres catalyseurs contenant également des groupes phényles sulfoniques.

### 5) Comparaison entre le greffage de groupes phényles sulfonés et thiols oxydés

Nous avons souhaité comparer la différence d'activité entre des particules ayant des groupements  $\text{SO}_3\text{H}$  d'origines différentes : phényles sulfonés ou thiols oxydés.



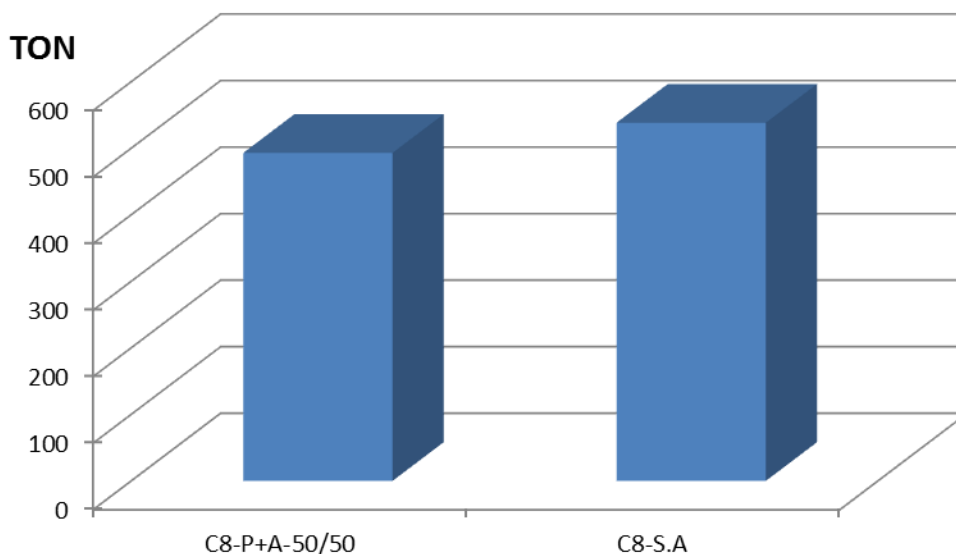
**Figure 108: Effets du greffage de groupes phényles sulfoniques par rapport aux thiols oxydés sur la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par de l'éthylène glycol à 90°C**

Les conversions obtenues avec les deux catalyseurs sont très similaires. Cependant le catalyseur ayant une chaîne thiol oxydée permet une meilleure sélectivité. Or les deux catalyseurs ont une acidité très similaire (environ 0,39 mmol/g). Nous avons supposé que les différences d'activités étaient liées au pouvoir émulsifiant de nos catalyseurs et donc à leur différence de HLB.

**Tableau 22: Effets du greffage de groupes phényles sulfoniques par rapport aux thiols oxydés sur la conversion, le rendements et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par de l'éthylène glycol à 90°C, ainsi que le TON et l'acidité des catalyseurs**

Catalyseur	Température	Conversion	Rendement	Sélectivité	Acidité	TON
	(°C)	%	%	%	mmol/g	
C8-P+A-50/50	90	95%	76%	80%	0.396	493
C8-S.A	90°C	97%	90%	94%	0.395	538

De même nous avons souhaité nous intéresser aux TON (Tableau 22 et Figure 109) afin d'étudier si la capacité à stabiliser les émulsions était déterminante pour favoriser l'activité catalytique et vérifier notre hypothèse.



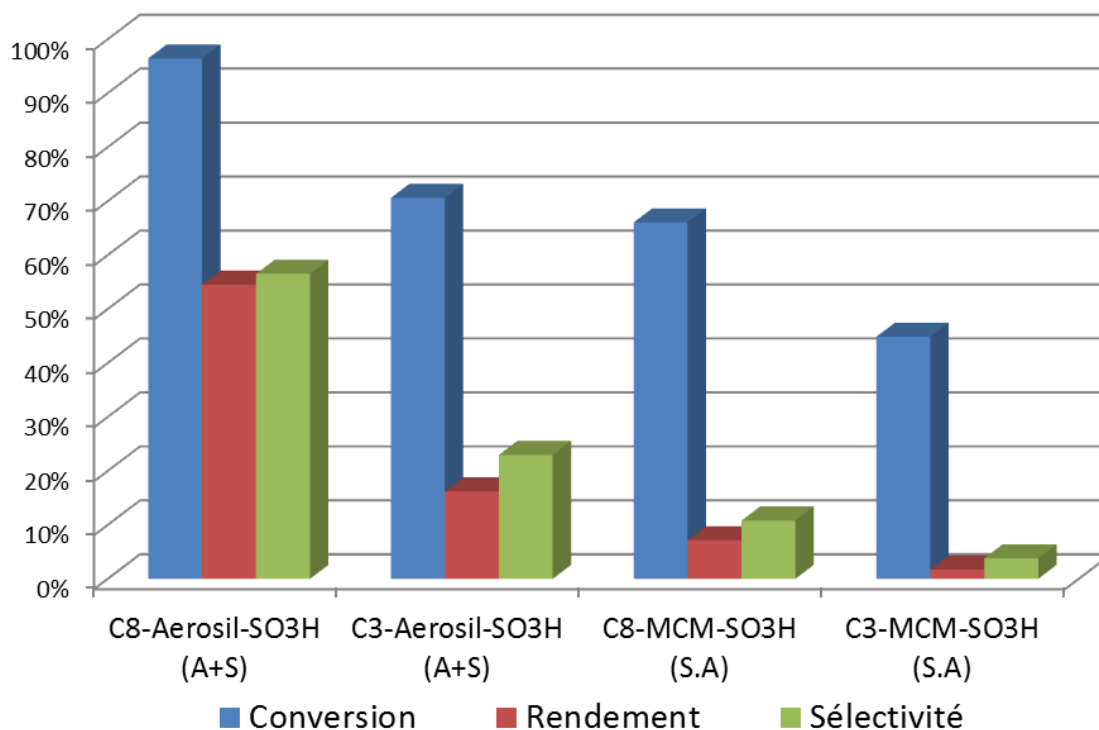
**Figure 109: Effets du greffage de groupes phényles sulfoniques par rapport aux thiols oxydés sur le TON dans la réaction d'acétalysation du nonanal par de l'éthylène glycol à 90°C**

La Figure 109 et le Tableau 22 nous montrent que le TON obtenu avec le catalyseur C<sub>8</sub>-S.A est également le plus élevé. Cette information confirme l'hypothèse préalable : le catalyseur C<sub>8</sub>-S.A stabilise au mieux l'émulsion.

#### 6) Comparaison entre support silicilique mésoporeux et non-poreux

Nous avons déjà pu observer par microscopie électronique que les particules à base d'Aerosil<sup>®</sup> 200 formaient des émulsions avec de plus petites gouttelettes que les particules à base de MCM-41.

Nous avons également souhaité comparer deux supports de silice différents sur lesquelles nous avons greffé les mêmes fonctions. Un mésoporeux, la MCM-41 et un non poreux, l'Aerosil<sup>®</sup> 200. Nous souhaitions voir si la présence de pores et la taille des particules avait un impact sur l'activité catalytique.



**Figure 110: Effets de l'utilisation d'un support silicilique mésoporeux et non-poreux sur la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 30°C**

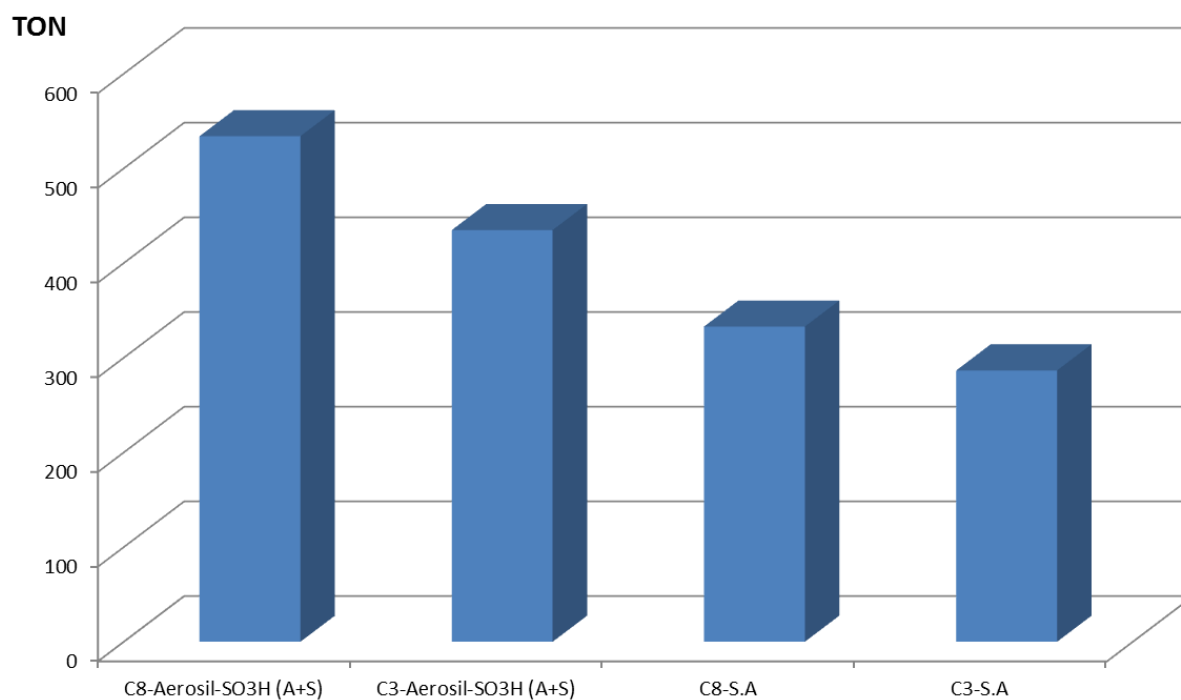
On constate que les catalyseurs à base d'Aerosil<sup>®</sup> 200 ont une meilleure activité que ceux à base de MCM-41. De petites particules non poreuses semblent être plus efficaces.

Comme nous l'avons évoqué précédemment le nonanal ne se convertit pas totalement en acétal à 30°C. Le chromatogramme (Annexe 1) nous confirme la présence d'un coproduit.

Nous avons pour cela étudié les TON de ces quatre catalyseurs (Figure 110 et Tableau 23).

**Tableau 23: Effets de l'utilisation d'un support silicilique mésoporeux et non-poreux sur la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 30°C ainsi que le TON et l'acidité des catalyseurs**

Catalyseur	Température	Conversion	Rendement	Sélectivité	Acidité	TON
	(°C)	%	%	%	mmol/g	
C8-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	30	96%	55%	57%	0.358	534
C3-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	30	71%	16%	23%	0.327	435
C8-S.A	30°C	66%	9%	13%	0.395	333
C3-S.A	30°C	45%	4%	8%	0.309	287



**Figure 111: Effet de l'utilisation d'un support silicilique mésoporeux et non-poreux sur les TON dans la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 90°C**

Malgré des acidités supérieures pour les catalyseurs à base d'Aerosil® 200 par rapport à la MCM-41, les TON des acétalysations en présence de catalyseurs à base d'Aerosil® 200 restent supérieurs aux mêmes acétalysations à base de MCM-41.

Cela confirme les résultats que nous avons préalablement vus par microscope électronique : les petites nanoparticules non poreuses stabilisent mieux les émulsions et les catalysent également mieux. La présence de pores dans les matériaux n'aide pas à la formation et à la stabilité des émulsions de Pickering. De plus les fonctions catalytiques greffées à l'intérieur des pores ne sont pas accessibles aux réactifs et ne sont donc pas utiles à la réaction. Utiliser des matériaux mésoporeux ne présentent aucun intérêt en catalyse de type PIC. Les fonctions catalytiques greffées sur des matériaux non poreux se situent à l'extérieur des particules ce qui permet aux fonctions catalytiques d'être à l'interface nonanal-éthylène glycol.

## **7) Utilisation d'autres supports**

Suite aux essais comparatifs entre l'Aerosil® 200 et la MCM-41, nous avons voulu utiliser des particules non poreuses du même ordre de grandeur que la MCM-41. Nous avons pour cela choisi de la silice Z1165MP. L'objectif était de déterminer si à taille de particules égales, la présence de pores avait un impact sur l'activité catalytique de la réaction.

Enfin d'autres particules ont été utilisées. Il s'agit de nanoparticules de carbone. Ces nanoparticules permettent également la mise en place de système PIC.

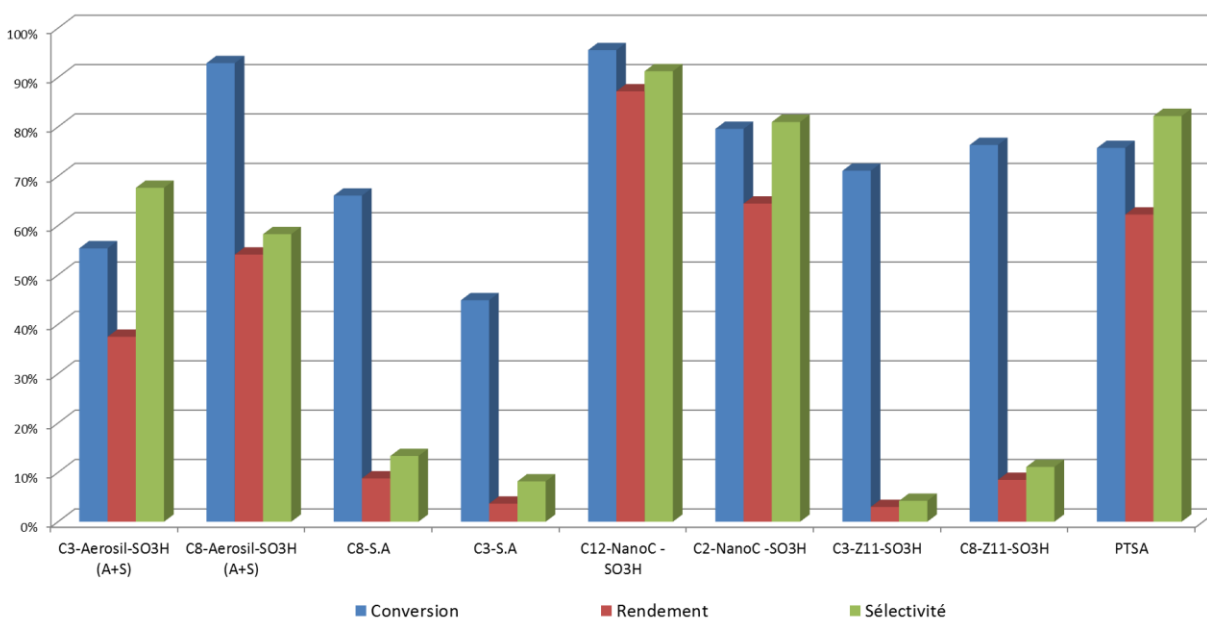
Pour ces nouveaux composés nous avons créé une nouvelle nomenclature (Tableau 24), basée sur le même principe que précédemment (Tableau 10).

**Tableau 24: Nomenclature des catalyseurs à base de différentes silices**

Nom de code	Voie de Synthèse	Composés greffés	Support
C3-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	Voie II	C3 et C3-SH	Aerosil® 200
C8-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	Voie II	C8 et C3-SH	Aerosil® 200
C3-S.A	Voie III	C3 et C3-SH	MCM-41
C8-S.A	Voie III	C8 et C3-SH	MCM-41
C12-NanoC-SO <sub>3</sub> H		C12	Nanoparticules de carbone
C2-NanoC-SO <sub>3</sub> H		C2	Nanoparticules de carbone
C3-Z11-SO <sub>3</sub> H	Voie III	C3 et C3-SH	Z1165MP
C8-Z11-SO <sub>3</sub> H	Voie III	C8 et C3-SH	Z1165MP

Les catalyseurs les plus efficaces à base de MCM-41 et d'Aerosil® 200 ont été comparés avec les catalyseurs à base de silice Z1165MP et de nanoparticules de carbone. Les réactions ont été effectuées à 30°C (Figure 112) et à 90°C (Figure 113).





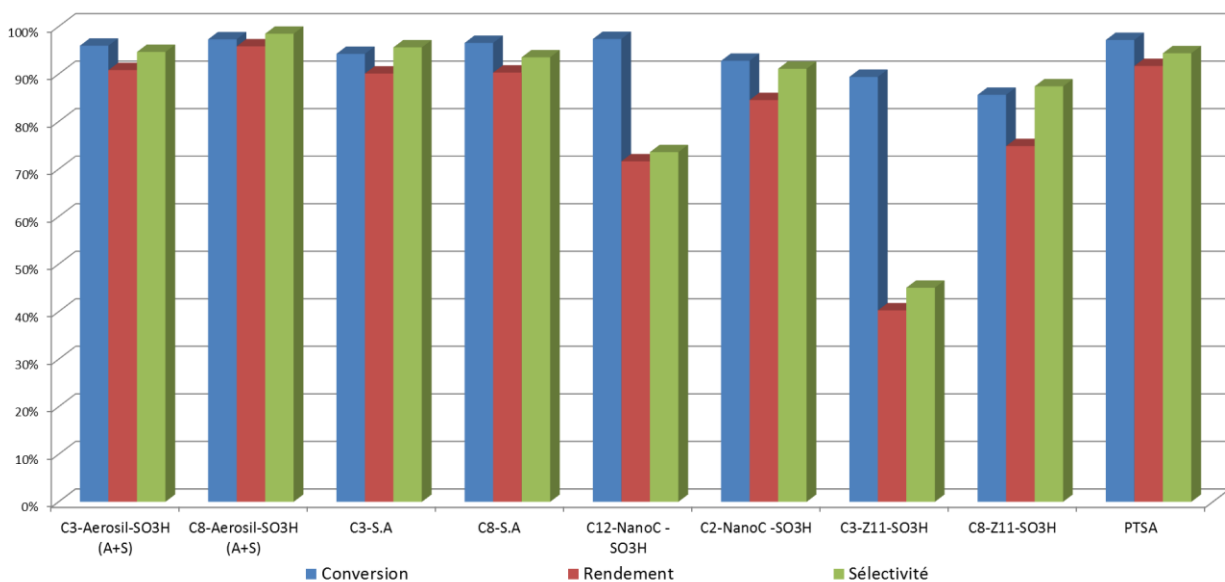
**Figure 112: Effets de l'utilisation de différents supports siliciques ou carboné mésoporeux et non-poreux de différentes tailles sur la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 30°C**

A 30°C, on peut constater que les catalyseurs à base de nanoparticules de carbone ont la meilleure activité catalytique. Le rendement et la sélectivité de l'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol sont meilleurs avec les C12-NanoC-SO<sub>3</sub>H qu'avec le PTSA.

Nous allons maintenant étudier les mêmes catalyseurs que précédemment sur la même réaction (acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol) mais cette fois ci à 90°C (Tableau 25).

**Tableau 25: Effets de l'utilisation de différents supports siliciques ou carboné mésoporeux et non-poreux de différentes tailles sur la conversion et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 30°C et à 90°C**

Catalyseur	Conversion		Sélectivité	
Température	30°C	90°C	30°C	90°C
	%	%	%	%
C8-S.A	66	97	13	94
C3-S.A	45	94	8	96
C3-Aerosil-SO3H (A+S)	55	96	68	95
C8-Aerosil-SO3H (A+S)	93	97	58	98
C12-NanoC -SO3H	96	97	91	74
C2-NanoC -SO3H	80	93	81	91
C3-Z11-SO3H	71	89	4	45
C8-Z11-SO3H	76	86	11	87
PTSA	76	97	82	94



**Figure 113: Effets de l'utilisation de différents supports siliciques ou carbonés mésoporeux et non-poreux de différentes tailles sur la conversion, le rendement et la sélectivité de la réaction d'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol à 90°C**

Par contre à 90°C, les catalyseurs à base d'Aerosil® 200 ont les meilleures activités catalytiques. Les nanoparticules de carbone ont perdu en efficacité en augmentant la température. A 30°C comme à 90°C, les catalyseurs à base de MCM-41 ont une activité similaire à ceux à base de Z1165MP. Ces derniers résultats semblent confirmer que la présence des pores dans les matériaux ne présente pas un intérêt déterminant.

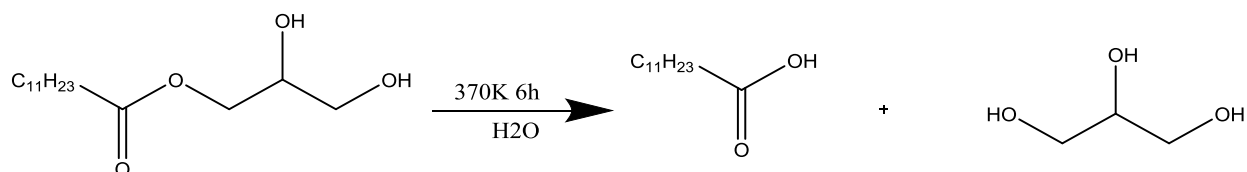
L'hydrophobicité des molécules dépend de la température. Cette dépendance à la température joue en défaveur des nanoparticules de carbone. En effet, la polarité de surface sera de moins en moins importante. Lorsque la température augmente, l'affinité relative d'une particule vers une molécule polaire va diminuer. Une particule qui était parfaitement à l'interface éthylène-glycol/nonanal à 30°C ne le sera plus à 90°C. Le trio éthylène-glycol/nonanol/nanoparticule de carbone n'étant plus idéal, les conditions de stabilisation de l'émulsion ne seront plus optimales, les conversions, rendements et sélectivités seront donc moins bons. Les C12-NanoC-SO<sub>3</sub>H sont plus hydrophobes que les C2-NanoC-SO<sub>3</sub>H, la diminution de l'affinité avec les molécules polaires aura donc un impact plus fort sur les émulsions stabilisées par les C12-NanoC-SO<sub>3</sub>H que celles stabilisées par les C2-NanoC-SO<sub>3</sub>H. C'est pour cela que la baisse d'activité des C12-NanoC-SO<sub>3</sub>H est plus importante que celle des C2-NanoC-SO<sub>3</sub>H lors de l'augmentation de température de 30°C à 90°C.

Cependant, les catalyseurs à base d'Aerosil® 200 sont bien plus efficaces que ceux à partir de MCM-41 ou de Z1165MP. On peut ainsi en déduire que la taille des particules prime sur la présence de pores. En effet, lors de notre étude bibliographique nous avons constaté que de petites nanoparticules stabilisaient mieux les émulsions de Pickering que de plus grosses nanoparticules. Nous pouvons donc en déduire que plus les particules seront petites et plus l'activité catalytique sera importante.

## VI.2 Hydrolyse du monolauryl ester

Nous avons voulu tester nos catalyseurs sur une autre réaction modèle afin de comparer leur efficacité. Nous avons également effectué une étude cinétique pour comparer l'activité des catalyseurs notamment en termes de conversion et TON (Turn Over Number).

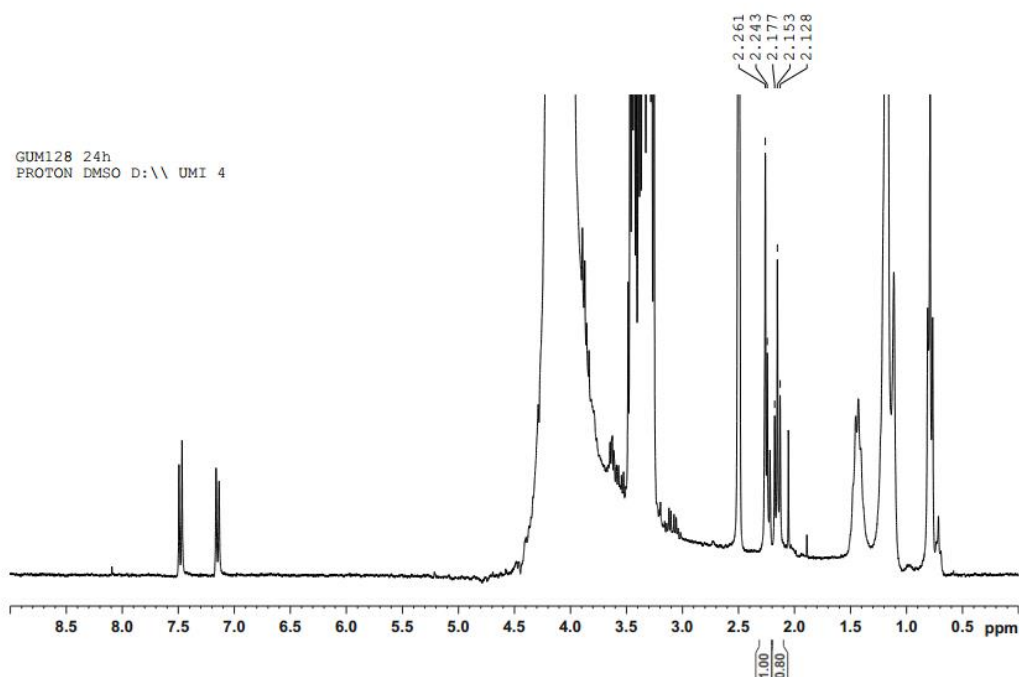
Il s'agit de l'hydrolyse de l'ester de glycérol (Figure 114). Les produits de la réaction sont le glycérol et l'acide carboxylique correspondant. Une étude cinétique est effectuée à différentes concentrations en catalyseur : de 0,5 à 10 %. Certains tests ont également été faits en présence de PTSA afin d'avoir une référence d'acidité. Le système étant biphasique, le catalyseur permet la formation d'une émulsion. L'ester et l'acide seront dans la même phase, tandis que l'alcool sera dans la phase aqueuse.



**Figure 114. Hydrolyse de l'ester de glycérol**

0.8 g d'ester sont introduits dans 3 mL d'eau, le mélange est placé à 95°C et des prélèvements sont effectués à des temps définis. Le suivi cinétique se fait par RMN. Afin d'obtenir un prélèvement le plus représentatif du milieu réactionnel, plusieurs méthodes ont été testées. En effet, les produits de la réaction se solidifient à température ambiante, il était donc indispensable de trouver un moyen d'effectuer le prélèvement lorsque l'ensemble du milieu réactionnel était une phase liquide homogène. La méthode que nous avons choisie consiste à sortir le tube du radleys, chauffer le tube au pistolet thermique puis effectuer le prélèvement dans la foulée afin que le mélange n'ait pas le temps de refroidir. Le DMSO est ensuite ajouté, afin que l'analyse RMN puisse être effectuée correctement, le tube RMN est lui aussi chauffé au pistolet thermique juste avant de passer dans la RMN.

Le ratio du pic de l'ester par rapport à celui de l'acide sera mesuré par RMN (Figure 115).



**Figure 115: Spectre RMN après l'hydrolyse de l'ester de glycérol**

Le 1<sup>er</sup> triplet à 2,24 ppm correspond à l'ester, tandis que le triplet à 2,15 ppm correspond à l'acide. Le ratio entre ces deux triplets permet d'avoir la fraction molaire entre l'ester et l'acide.

Dans le cas présent, il n'y a pas formation de coproduits, ainsi la formation d'acide est égale à la conversion d'ester.

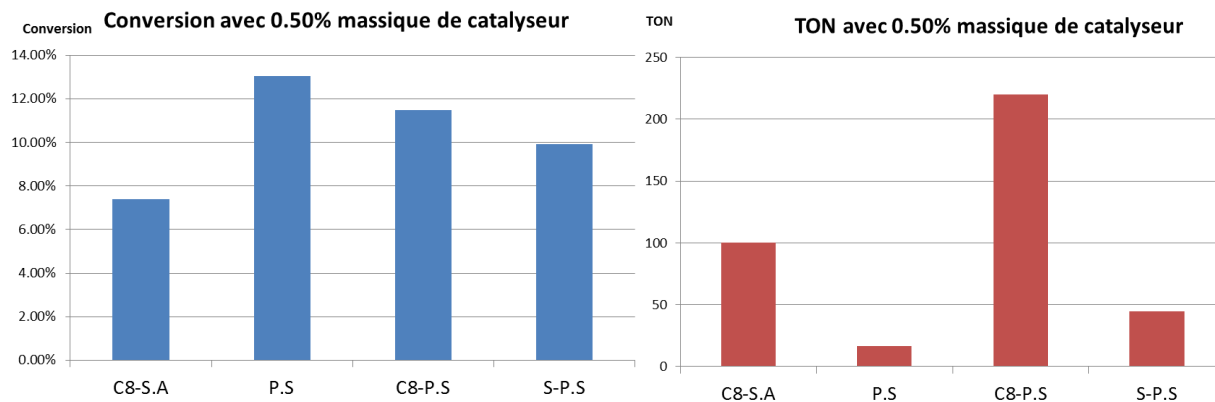
Nous avons comparé les conversions d'ester et les TON des catalyseurs pour l'hydrolyse du monolauryl ester à différentes concentrations de catalyseur.

Les nomenclatures établies dans le Tableau 10 seront rappelées ci-après dans le Tableau 26.

**Tableau 26: Nomenclature des différents catalyseurs utilisés dans l'hydrolyse du monolauryl ester**

Nom de code	Voie de Synthèse	Composés gréffés	Proportions Propyl thiol / Alkyle ou Phényle / Alkyle
C8-S.A	Voie III	C8 et C3-SH	50 / 50
P.S	Voie IV	P	1 / 0
C8-P.S	Voie IV puis I	P et C8	50 / 50
S-P.S	Voie III puis IV	P et C3-SH	50/50
C3-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	Voie II	C3 et C3-SH	Aerosil® 200
C8-Aerosil-SO <sub>3</sub> H (A+S)	Voie II	C8 et C3-SH	Aerosil® 200

Nous avons commencé notre étude comparative pour une faible concentration en catalyseur : 0,5% (Figure 116).

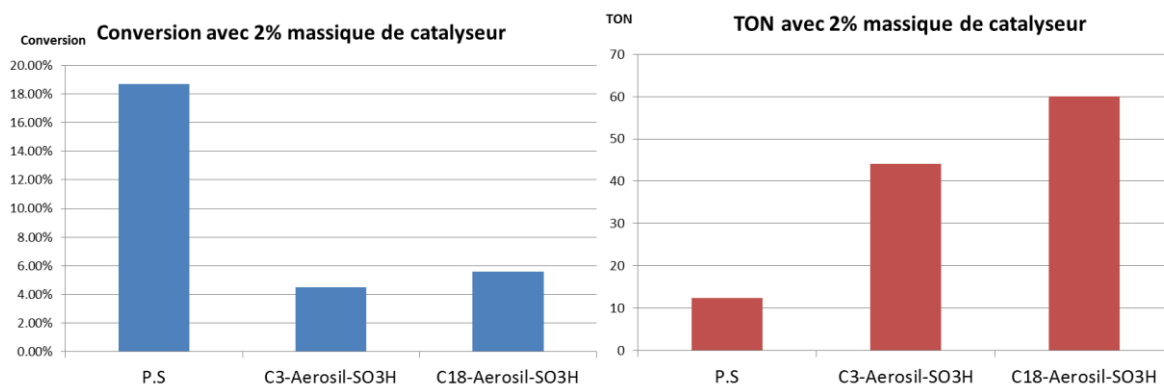


**Figure 116: Conversion et TON de la réaction d'hydrolyse du monolauryl ester en présence de catalyseurs à 0,5 % massique**

La Figure 116 nous montre que le catalyseur P.S (MCM-41 avec fonction phényle sulfonée) permet la plus grande conversion. Cependant du fait de sa forte acidité, le TON, en présence du catalyseur P.S, est le plus faible. Le TON le plus important est observé pour le catalyseur C8-PA

(MCM-41 avec fonction phényle sulfonée et chaîne octyle). En effet la chaîne octyle va augmenter l'hydrophobicité des particules et va ainsi mieux les placer à l'interface entre l'ester et l'eau pour favoriser la formation et la stabilité de l'émulsion.

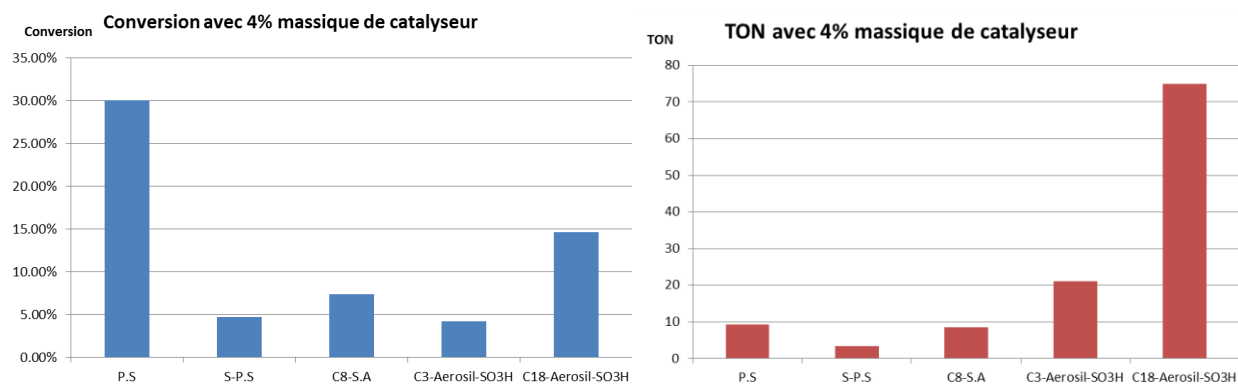
Nous avons ensuite augmenté la concentration en catalyseur à 2 % massique (Figure 117).



**Figure 117: Conversion et TON de la réaction d'hydrolyse du monolauryl ester en présence de catalyseurs à 2 % massique**

La Figure 117 nous montre que le catalyseur P.S (MCM-41 avec fonction phényle sulfonée) permet la plus grande conversion. Cependant du fait de sa forte acidité, le TON est plus faible pour le catalyseur P.S que pour les catalyseurs à base d'Aerosil<sup>®</sup> 200. Le TON le plus fort est obtenu dans le cas du catalyseur C<sub>18</sub>-Aerosil-SO<sub>3</sub>H (Aerosil<sup>®</sup> 200 avec chaîne octadécyle et fonction propyle thiol oxydée). En effet la chaîne octyle va augmenter l'hydrophobicité des particules et va ainsi se placer plus à l'interface entre l'ester et l'eau. De plus l'utilisation d'Aerosil<sup>®</sup> 200 va permettre l'utilisation de particules de Pickering de plus petite taille. Ces deux paramètres vont favoriser la formation et la stabilité de l'émulsion et donc permettre une bonne activité catalytique malgré une faible acidité.

Nous allons maintenant augmenter la concentration en catalyseur à 4 % massique (Figure 118).



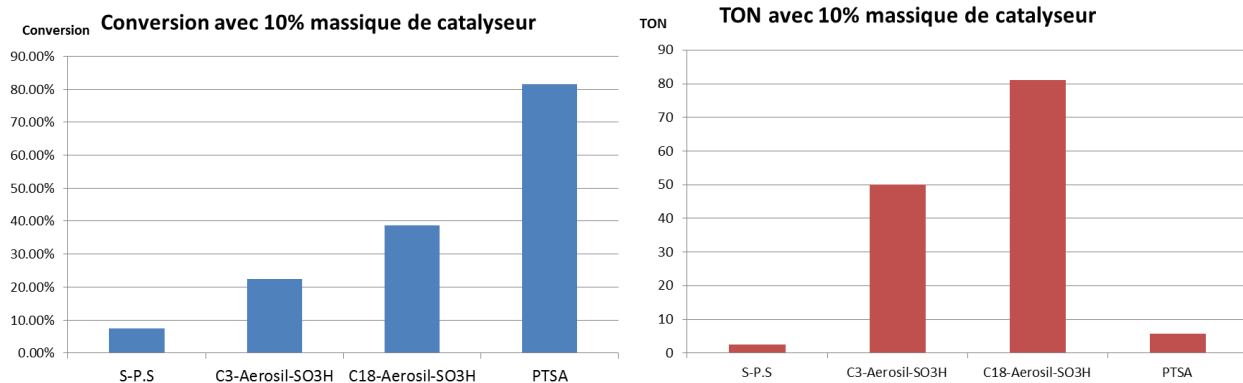
**Figure 118: Conversion et TON de la réaction d'hydrolyse du monolauryl ester en présence de catalyseurs à 4 % massique**

La Figure 118 nous montre que le catalyseur P.S (MCM-41 avec fonction phényle sulfonée) permet la plus grande conversion. Cependant du fait de sa forte acidité, le TON est plus faible dans le cas du catalyseur P.S que le cas des catalyseurs à base d'Aerosil<sup>®</sup> 200. Le TON le plus élevé revient au catalyseur C<sub>18</sub>-Aerosil-SO<sub>3</sub>H (Aerosil<sup>®</sup> 200 avec chaîne octadécyle et fonction propyle thiol oxydée). En effet la chaîne octyle va augmenter l'hydrophobicité des particules et va ainsi se placer plus à l'interface entre l'ester et l'eau. De plus l'utilisation d'Aerosil<sup>®</sup> 200 va permettre l'utilisation de particules de Pickering de plus petite taille. Ces deux paramètres vont favoriser la formation et la stabilité de l'émulsion et donc permettre une bonne activité catalytique malgré une faible acidité.

Il est également intéressant de noter que les catalyseur S-P.S et C<sub>3</sub>-Aerosil-SO<sub>3</sub>H ont des conversions similaires alors que le TON du C<sub>3</sub>-Aerosil-SO<sub>3</sub>H est nettement supérieur à celui du S-P.S. Cela s'explique par les mêmes raisons que celles expliquées précédemment (l'hydrophobicité lié à la présence d'une chaîne alkyle et les particules d'Aerosil<sup>®</sup> 200 qui favorisent la stabilité des émulsions).

Nous allons maintenant augmenter la concentration en catalyseur à 10 % massique (Figure 119).





**Figure 119: Conversion et TON de la réaction d'hydrolyse du monolauryl ester en présence de catalyseurs à 10 % massique**

La Figure 119 nous montre qu'à une concentration massique de 10 % le catalyseur PTSA permet la plus grande conversion. Cependant du fait de sa forte acidité, le TON du catalyseur PTSA est plus faible que les catalyseurs à base d'Aerosil<sup>®</sup> 200. Le TON le plus fort revient au catalyseur C<sub>18</sub>-Aerosil-SO<sub>3</sub>H (Aerosil<sup>®</sup> 200 avec chaîne octadécyle et fonction propyle thiol oxydée). En effet la chaîne octyle va augmenter l'hydrophobicité des particules et va ainsi se placer plus à l'interface entre l'ester et l'eau. De plus l'utilisation d'Aerosil<sup>®</sup> 200 va permettre l'utilisation de particules de Pickering de plus petite taille. Ces deux paramètres vont favoriser la formation et la stabilité de l'émulsion et donc permettre une bonne activité catalytique malgré une faible acidité.

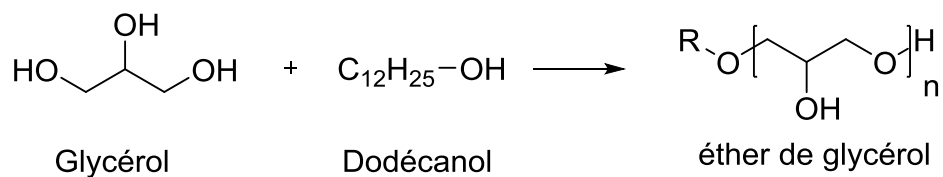
On observe que, quelle que soit la concentration massique en catalyseur (2, 4 ou 10 %), on obtient les deux mêmes conclusions : les catalyseurs P.S (les plus acides) permettent la conversion la plus importante. Cependant les catalyseurs à base d'Aerosil<sup>®</sup> 200 ont des conversions certes plus faibles que le P.S, mais du fait de leur capacité à former et à stabiliser des émulsions, ces catalyseurs ont des TON plus importants.

Les deux réactions modèles nous ont permis d'effectuer un screening de nos catalyseurs afin de tester les plus déterminants dans la réaction d'éthérification du glycérol.

L'objectif de ces réactions modèles étant de déterminer les catalyseurs les plus actifs, nous avons sélectionné les catalyseurs ayant les meilleures conversions et ayant les meilleurs TON pour les tester sur la réaction cible.

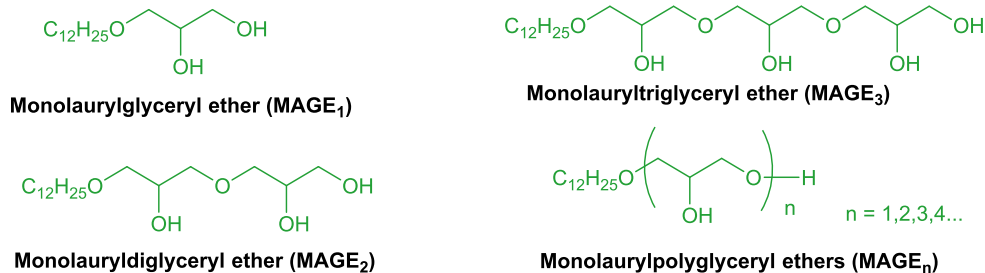
## VI.3 Éthérification du glycérol

Nous allons maintenant nous intéresser aux catalyseurs ayant le mieux fonctionné sur les réaction modèles et les tester sur notre réaction cible : l'éthérification du glycérol par le dodécanol Figure 120.



**Figure 120: éthérification du glycérol par du dodécanol**

L'objectif de cette réaction est la formation d'éthers de glycérol. Ces composés ont été nommés MAGE<sub>n</sub> ou n correspond au degré de polymérisation (nombre de motifs glycérol présents dans la chaîne). Les différents MAGE sont représentés à la Figure 121.



**Figure 121: Différentes cibles de MAGE**

Après différentes études il a été démontré que le degré de polymérisation n'avait pas une importance primordiale, puisque le mélange de différents MAGE était une solution tensioactive biosourcée.<sup>[129]</sup>

Cependant notre méthode d'analyse (CPG) ne nous permet pas de caractériser la formation de MAGE. C'est pourquoi, nous nous intéresserons uniquement à la conversion du dodécanol et à la formation de dodécyl éther dans cette partie. Le dodécyl éther étant un coproduit de la réaction,

l'objectif est d'avoir une conversion du dodécanol maximale et tout en ayant une formation en dodécyl éther minimale.

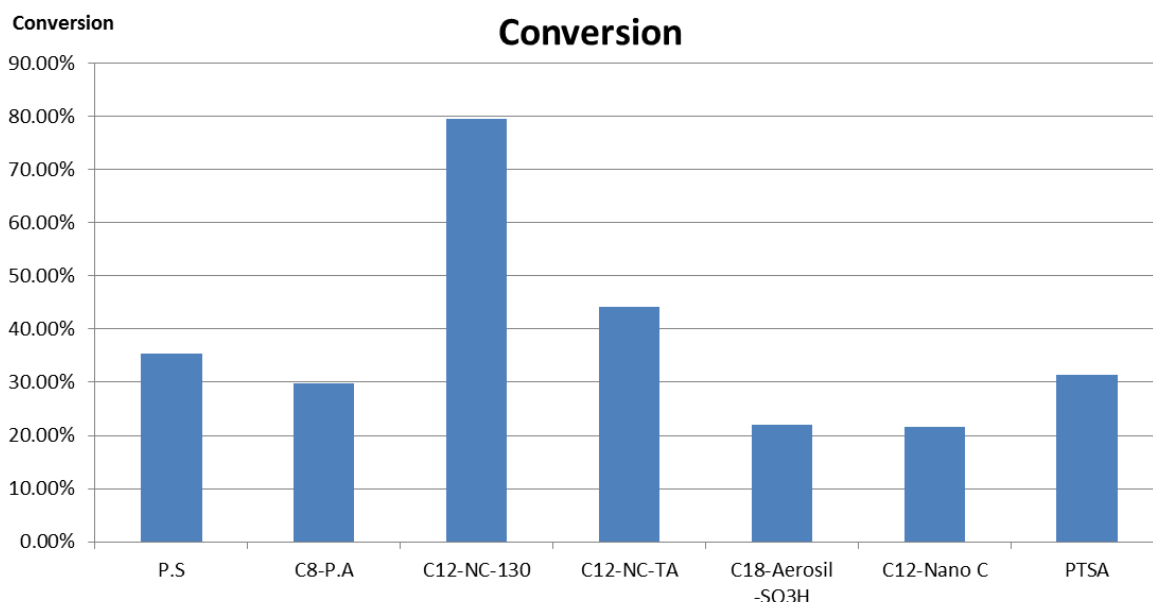
**Tableau 27: Nomenclature des différents catalyseurs utilisés dans la réaction d'éthérification du glycérol**

Nom de code	Voie de Synthèse	Composés greffés	Sulfonation	Support
P.S	Voie IV	P	25°C	MCM-41
C8-P.A	Voie IV puis I	P et C8	25°C	MCM-41
C12-NC-130		C12	130°C	Nanoparticules de carbone
C12-NC-TA		C12	25°C	Nanoparticules de carbone
C18-Aerosil-SO <sub>3</sub> H	Voie II	C18 et C3-SH		Aerosil® 200
C12-Nano C		C12		Nanoparticules de carbone
PTSA				

1 équivalent de dodécanol est mis en présence de 8 équivalents de glycérol et 1% massique de catalyseur. Le mélange réactionnel est agité pendant 24 heures à 150°C. Puis les résultats sont analysé par CPG, afin d'obtenir les conversions du dodécanol et sélectivités en dodécyl éther (Tableau 28 et Figure 122).

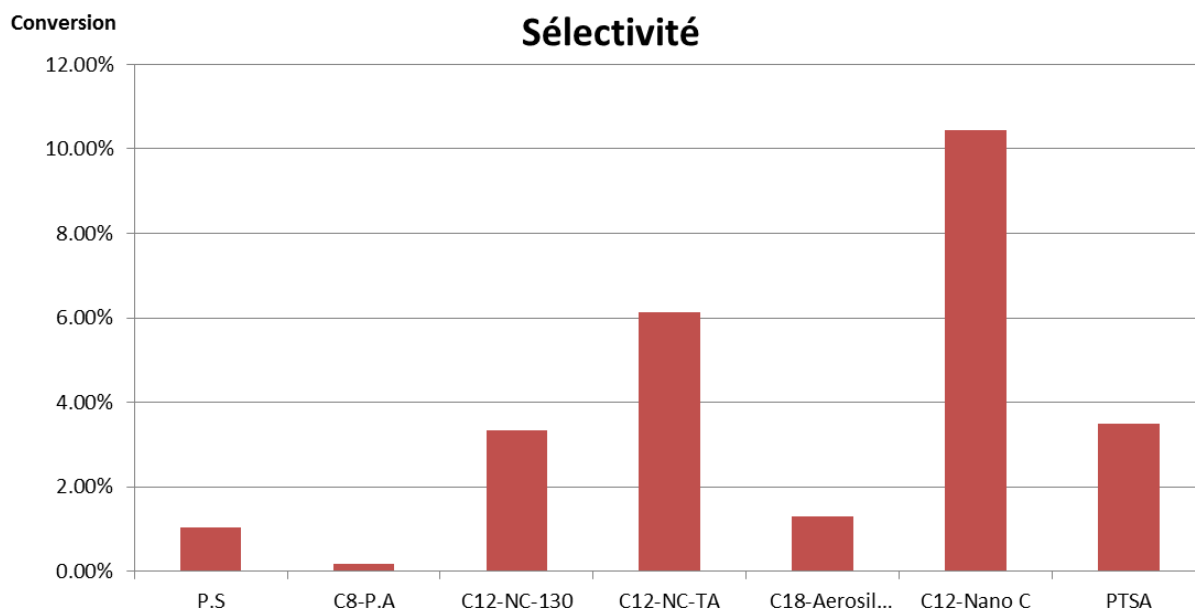
**Tableau 28: Conversion, rendement et sélectivité de la réaction d'éthérification du glycérol**

Catalyseur	Conversion	Rendement	Sélectivité
	%	%	%
P.S	35.3	0.3	1.0
C8-P.A	29.7	0.1	0.1
C12-NC-130	79.6	2.6	3.3
C12-NC-TA	44.2	2.7	6.1
C18-Aerosil-SO <sub>3</sub> H	22.0	0.2	1.2
C12-Nano C	21.5	2.2	10.4
PTSA	31.4	1.1	3.5



**Figure 122: Effets du support silicylique ou carbonné sur la conversion du dodécanol dans la réaction d'éthérification du glycérol par du dodécanol**

La Figure 122 nous montre que les nanoparticules de carbone permettent de meilleures conversions du dodécanol que le PTSA et que les autres catalyseurs (Annexe 3, Annexe 4 et Annexe 8).



**Figure 123: Sélectivité en dodécyl éther dans la réaction d'etherification du glycérol par du dodécanol**

L'ajout de la chaîne dodécyle sur les nano particules de carbone n'augmente pas la conversion en dodécanol mais augmente la formation de dodécyl éther (coproduit de la réaction). En effet la chaîne dodécyle va placer le catalyseur plus dans la phase organique que les nanoparticules sans chaîne alkyle. Cela va favoriser la réaction du dodécanol sur lui-même et ainsi former du dodécyl éther (Tableau 28 et Figure 123).

Pour cette réaction il est donc préférable d'utiliser des nanoparticules de carbone sans chaîne alkyle.

Les catalyseurs à base de MCM-41 ayant des groupements phényles sulfonés ont des conversions en dodécanol similaire au PTSA mais des sélectivités en dodécyl éther plus faibles que le PTSA (Annexe 5, Annexe 6 et Annexe 8). Ces catalyseurs sont donc plus intéressants que le PTSA. La différence de sélectivité s'explique par la capacité des nanoparticules à former et à stabiliser des réactions. Le PTSA va lui favoriser les réactions au sein de la phase organique et donc favoriser la formation de dodécyl éther. Notre objectif étant de limiter au maximum la formation de dodécyl éther, les catalyseurs à base de silice au PTSA nous ont semblé être les plus intéressants.

Le catalyseur à base d'Aerosil® 200 qui nous semblait très intéressant lors des réactions modèles précédentes s'avère moins intéressant que le PTSA dans notre réaction cible (Annexe 7 et Annexe 8).

## VI.4 Conclusion des tests catalytiques

Les tests catalytiques effectués sur les trois réactions (acétalisation, hydrolyse et étherification) nous ont montré l'intérêt d'utiliser des particules PIC pour catalyser des réactions en système biphasique tout en stabilisant l'émulsion formée par ces deux réactifs non miscibles.

Cependant, nous avons pu constater qu'un catalyseur performant dans une réaction ne l'était pas forcément dans les deux autres. Cela nous laisse penser que pour les systèmes PIC, chaque type de réaction nécessite un catalyseur dont les propriétés hydrophile-lipophiles sont adaptées à la réaction. Nous pouvons également prévoir que pour une même réaction, un changement de réactif peut impliquer une modification du catalyseur PIC, car on doit à chaque fois adapter la HLB du solide aux polarités des deux phases mises en jeu.

En d'autres termes nous devons préparer des catalyseurs « sur mesure » pour chacun de nos systèmes PIC.



## VII Conclusions générales

Cette étude a porté sur la synthèse de catalyseurs permettant l'éthérification du glycérol par des alcools gras. Cette réaction d'éthérification devait être en accord avec les principes de la chimie verte : ne pas utiliser de solvants et utiliser des réactifs biosourcés.

Cependant nos réactifs (dodécanol et glycérol) ne sont pas miscibles, et pour résoudre ce problème nous avons travaillé sur la mise en place d'un système PIC (*Pickering Interfacial Catalysis*). Le principe consiste à utiliser des particules de Pickering dotées de fonctions catalytiques. Ces particules peuvent ainsi stabiliser une émulsion tout en catalysant la réaction à l'interface.

Afin d'optimiser la catalyse, nous pensions que l'utilisation de silices mésoporeuses (de type MCM-41) pouvait être intéressant. En effet, la présence de pores permet un greffage à l'intérieur comme à l'extérieur des particules. Cela pourrait ainsi augmenter la surface de contact entre les réactifs et les fonctions catalytiques.

Nous avons commencé par optimiser la synthèse par chauffage micro-ondes de notre silice mésoporeuses et l'extraction du tensioactif en fin de synthèse. Nous avons déterminé les conditions optimales : 10 minutes de synthèses et 5 extractions chimiques du tensioactif, sans calcination. Cependant, nous avons constaté que les longues chaînes alkyles ou les fonctions propyle-thiols ne pénétraient pas à l'intérieur des pores.

Avant de tester nos catalyseurs dans la réaction cible (éthérification du glycérol par le dodécanol) nous avons testé nos catalyseurs dans deux réactions modèles biphasiques: l'acétalysation du nonanal par l'éthylène glycol et l'hydrolyse du monolauryl ester.

Nous avons également étudié l'impact de l'ordre de greffage des différentes fonctions (propyl thiols, phényle, alkyle). Nous avons constaté qu'en greffant la fonction propyle thiol avant la chaîne alkyle, on obtenait les meilleures conversions et sélectivités alors que les acidités et la quantité de soufre étaient similaires. Nous en avons déduit qu'en étant greffé en premier les fonctions propyle thiol se plaçaient aux endroits stratégiques sur la silice.



Nous avons également fait varier la longueur de la chaîne alkyle. Nous avons constaté qu'une longue chaîne alkyle permettait de meilleures conversion et sélectivité que de courtes chaînes alkyle. Or plus la chaîne alkyle est longue et plus les particules sont hydrophobes. Nous en avons déduit qu'en modifiant la balance hydrophile / lipophile, on pouvait modifier la conversion et la sélectivité de nos réactions, en plaçant judicieusement nos catalyseurs à l'interface.

Nous avons également utilisé d'autres fonctions catalytiques telle que des fonctions phényles sulfonées. Nous avons constaté que ces particules étaient plus acides que les autres et permettaient une meilleure conversion dans la réaction d'éthérification de l'ester. Cependant leur TON était plus faible. Nous en avons déduit que ces particules ne permettaient pas de bien stabiliser les émulsions.

Nous avons cherché à déterminer si la présence des pores et la taille des particules avait un impact sur l'activité catalytique. Nous avons commencé par utiliser des particules non poreuses de la même taille que les particules de MCM-41. Nous y avons greffé les mêmes fonctions dans les mêmes conditions et avons constaté qu'il n'y avait pas de différence. Nous en avons déduit que la présence de pores dans nos catalyseurs n'étaient pas utile. Puis nous nous sommes intéressés à la taille des particules. Nous avons pour cela changé de support en utilisant des particules de plus petites tailles (Aerosil® 200). Les résultats en utilisant de l'Aerosil® 200 étaient bien meilleurs. Nous en avons déduit que la taille des particules avait un impact important sur l'activité de nos catalyseurs : plus les particules seront petites et plus l'activité catalytique sera importante.

Puis nous avons testé un autre support non silicylique: les nanoparticules de carbone. Nous avons constaté que ce type de support permettait une très bonne conversion de l'aldéhyde et bonne sélectivité en acétal.

Enfin après avoir testé l'ensemble de nos catalyseurs sur les réactions modèles nous en avons sélectionné quelques uns pour les tester sur la réaction d'éthérification du glycérol. Nous avons constaté qu'un catalyseur pouvait être excellent pour une réaction donnée à une température donnée, mais que dans une autre réaction son activité catalytique était loin d'être optimale. Or la grosse différences entre chacune des trois réactions (acétalysation, hydrolyse et éthérification) est la différence de polarité entre les réactifs. Nous en avons déduit qu'à acidité égale, le meilleur

catalyseur sera celui qui aura la balance hydrophile / lipophile la plus équilibrée pour le milieu concerné.

Nous sommes donc arrivés à la conclusion que pour de telles réactions biphasique, il fallait préparer et utiliser un catalyseur synthétisé « sur mesure » pour chaque réaction et chaque réactif. Pour une même réaction, avec différents réactifs, le catalyseur optimal ne sera pas le même. En effet, chaque système biphasique aura sa propre affinité avec les particules. Par exemple, dans la réaction d'acétalisation d'un aldéhyde par de l'éthylène glycol, le catalyseur optimal pour l'acétalisation de l'hexanal ne sera pas le même que pour l'acétalisation du dodécanal. En effet le dodécanal est plus hydrophobe que l'hexanal, l'affinité relative d'un catalyseur avec le dodécanal sera différente de celle avec l'hexanal.

Il serait maintenant intéressant de poursuivre l'étude sur les nanoparticules de carbone en faisant varier le degré de sulfonation et en greffant différentes chaînes alkyles afin de faire varier la balance hydrophile / lipophile.

Enfin toute cette étude ayant été réalisée à l'échelle du laboratoire, il serait intéressant d'effectuer une étude process complète et étudier la recyclabilité des catalyseurs avant de passer à l'échelle du pilote pour vérifier si notre système est industrialisable.



## VIII Bibliographie

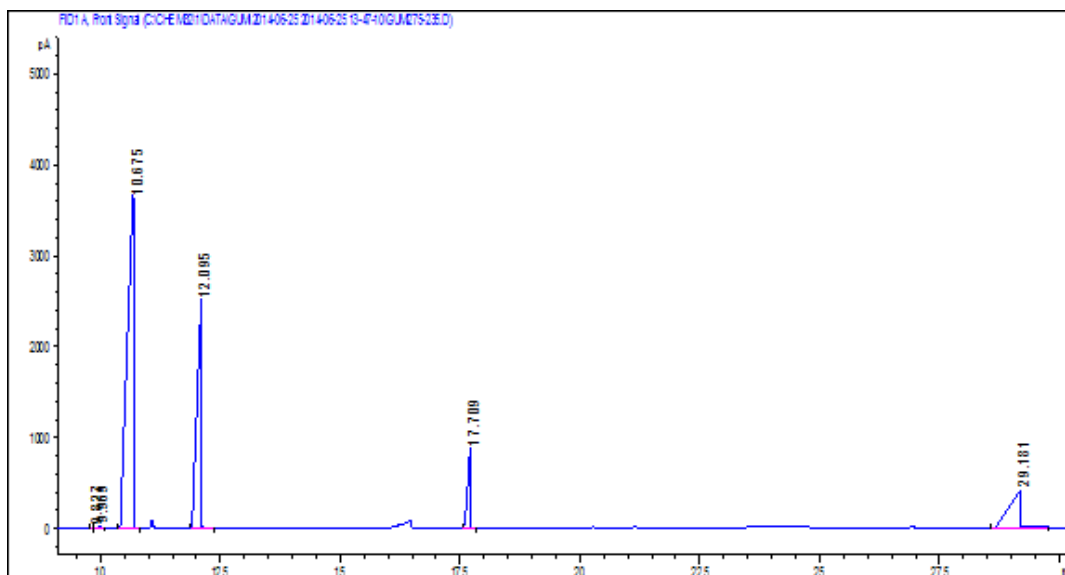
- [1] M. Pera-Titus, L. Leclercq, J. M. Clacens, F. D. Campo, V. Nardello-Rataj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2006-2021.
- [2] A. Karleskind, *Manuel des corps gras*, Vol. 1, **1992**.
- [3] P. Gaudin, Université de Poitiers **2010**.
- [4] A. N. Ergun, Z. O. Kocabas, M. Baysal, A. Yurum, Y. Yurum, *Chem. Eng. Commun.* **2013**, *200*, 1057-1070.
- [5] A. Gan, (Ed.: I. Pricing), **2014**.
- [6] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chemistry* **2008**, *10*, 13-30.
- [7] A. Mathis, *Les produits tensio actifs*, **1992**.
- [8] W. C. Griffin, *J Soc Cosmet Chem* **1949**, *1*, 311.
- [9] J. T. Davies, E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, New York, **1961**.
- [10] S. Ardity, Université de Bordeaux I **2004**.
- [11] Larousse, **2014**.
- [12] M. C. Carey, M. Donald, M. Small, *Physical-Chemical and Thermodynamic Considerations* **1972**, *130*, 506-527.
- [13] C. Onesippe, Université de Montpellier II **2005**.
- [14] C. M. J. Desbrières, M. Rinaudo, *Int. J. Biol. Macromol.* **1996**, *19*, 21-28.
- [15] J. Desbrieres, *Polymer* **2004**, *45*, 3285-3295.
- [16] A. Sinquin, P. Hubert, E. Dellacherie, *Langmuir* **1993**, *9*, 3334-3337.
- [17] K. C. Taylor, H. A. Nasr-El-Din, *J. Pet. Sci. Eng.* **1998**, *19*, 265-280.
- [18] O. E. Philippova, E. V. Volkov, N. L. Sitnikova, A. R. Khokhlov, J. Desbrieres, M. Rinaudo, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 483-490.
- [19] B. Nystrom, A. L. Kjoniksen, C. Iversen, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *79*, 81-103.
- [20] Z. Kauffer, P. May, University of Bristol, **2010**.
- [21] D. Roux, in *Universalis*, **2014**.
- [22] J. W. Gibbs, *the collected works of J.W. Gibbs*, Vol. 1, New York; London; Toronto, **1931**.
- [23] E. J. Stancik, M. J. O. Widenbrant, A. T. Laschitsch, J. Vermant, G. G. Fuller, *Langmuir* **2002**, *18*, 4372-4375.
- [24] E. J. Stancik, G. T. Gavranovic, M. J. O. Widenbrant, A. T. Laschitsch, J. Vermant, G. G. Fuller, *Faraday Discuss.* **2003**, *123*, 145-156.
- [25] S. U. Pickering, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1907**, *91*, 2001-2021.
- [26] W. Ramsden, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1903**.
- [27] P. Finkle, H. D. Draper, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 2780.
- [28] J. H. Schulman, J. Leja, *transactions of the Faraday society* **1954**, *50*, 598.
- [29] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir* **2001**, *17*, 4708-4710.
- [30] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, *16*, 2539-2547.
- [31] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *PCCP* **1999**, *1*, 3007-3016.
- [32] E. H. Lucassen-Reynders, M. V. d. Tempel, *The journal of the Physical Chemistry* **1963**, *67*, 731.
- [33] N. X. Yan, J. H. Masliyah, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *96*, 229-242.
- [34] S. Abend, N. Bonnke, U. Gutschner, G. Lagaly, *Colloid. Polym. Sci.* **1998**, *276*, 730-737.
- [35] G. Lagaly, M. Reese, S. Abend, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *14*, 83-103.
- [36] D. E. Tambe, M. M. Sharma, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *52*, 1-63.
- [37] B. R. Midmore, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *132*, 257-265.
- [38] B. R. Midmore, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 352-359.
- [39] X. Li, H. Li, Q. Xiao, L. Wang, M. Wang, X. Lu, P. York, S. Shi, J. Zhang, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, *16*, 14059-14069.
- [40] L. Gang, L. Xinzong, W. Eli, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 348-351.
- [41] G. F. Ghesti, J. L. de Macedo, V. C. I. Parente, J. A. Dias, S. C. L. Dias, *Appl. Catal. A-Gen.* **2009**, *355*, 139-147.
- [42] Z. Y. Fan, A. Tay, M. Pera-Titus, W. J. Zhou, S. Benhabbari, X. S. Feng, G. Malcouronne, L. Bonneviot, F. De Campo, L. M. Wang, J. M. Clacens, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *427*, 80-90.

- [43] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D. E. Resasco, *Science* **2010**, 327, 68-72.
- [44] P. Gaudin, R. Jacquot, P. Marion, Y. Pouilloux, F. Jerome, *ChemSusChem* **2011**, 4, 719-722.
- [45] V. Nardello-Rataj, L. Caron, C. Borde, J. M. Aubry, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14914-+.
- [46] M. Fressancourt-Collinet, B. Hong, L. Leclercq, P. L. Alsters, J. M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 409-420.
- [47] M. Shiri, M. A. Zolfigol, *Tetrahedron* **2009**, 65, 587-598.
- [48] S. Kobayashi, Y. Mori, S. Nagayama, K. Manabe, *Green Chemistry* **1999**, 1, 175-177.
- [49] B. P. Binks, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 21-41.
- [50] S. Sacanna, W. K. Kegel, A. P. Philipse, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 8301-8301.
- [51] M. Inoue, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2010**, 31, 1648-1651.
- [52] L. Davarpanah, F. Vahabzadeh, *Starch-Starke* **2012**, 64, 898-913.
- [53] L. Leclercq, R. Company, A. Muhlbauer, A. Mouret, J. M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1533-1540.
- [54] W. J. Zhou, L. Fang, Z. Y. Fan, B. Albela, L. Bonneviot, F. De Campo, M. Pera-Titus, J. M. Clacens, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4869-4872.
- [55] P. A. Zapata, J. Faria, M. P. Ruiz, R. E. Jentoft, D. E. Resasco, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8570-8578.
- [56] W. Li, F. Y. Ma, F. Su, L. Ma, S. Q. Zhang, Y. H. Guo, *ChemSusChem* **2011**, 4, 744-756.
- [57] A. Khalafi-Nezhad, S. M. Haghighi, F. Panahi, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, 1, 1015-1023.
- [58] A. F. Cronsted, *Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* **1756**, 17, 120-123.
- [59] R. M. Barrer, *Proc. Roy. Soc. A* **1938**, 167, 392.
- [60] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 127, 2158.
- [61] A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *Journal of Chemical Research-S* **1988**, 40.
- [62] G. J. Kramer, R. A. Vansanten, C. A. Emeis, A. K. Nowak, *Nature* **1993**, 363, 529.
- [63] C. Dimitrov, H. F. Leach, *J. Catal.* **1969**, 14, 336.
- [64] M. A. Lanewala, A. P. Bolton, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 3107.
- [65] R. Beecher, A. Voorhies, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1969**, 8, 366.
- [66] L. B. Young, S. A. Butter, W. W. Kaeding, *J. Catal.* **1982**, 76, 418.
- [67] F. Liebau, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 58, 15-72.
- [68] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 58, 3-13.
- [69] K. Zhang, L. L. Xu, J. G. Jiang, N. Calin, K. F. Lam, S. J. Zhang, H. H. Wu, G. D. Wu, B. Albela, L. Bonneviot, P. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2427-2430.
- [70] A. Gannouni, X. Rozanska, B. Albela, M. S. Zina, F. Delbecq, L. Bonneviot, A. Ghorbel, *J. Catal.* **2012**, 289, 227-237.
- [71] W. J. Zhou, B. Albela, M. Y. He, L. Bonneviot, *Polyhedron* **2013**, 64, 371-376.
- [72] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, (Ed.: M. Oil), **1971**.
- [73] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
- [74] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, 680-682.
- [75] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834-10843.
- [76] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [77] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548-552.
- [78] C. T. W. C. J.S. Beck, I.D. Johnson C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, **1991**.
- [79] S. Calmettes, ENS de Lyon **2008**.
- [80] D. A. C. Stuerga, P. Gaillard, *The Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* **1996**, 31, 87.
- [81] D. A. C. Stuerga, P. Gaillard, *The Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* **1996**, 31, 101.
- [82] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 882-895.
- [83] G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 296-319.
- [84] C. G. Wu, T. Bein, *Chemical Communications (Cambridge)* **1996**, 925.
- [85] Y. Sun, W. Lin, J. Chen, Y. Yue, W. Pang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 77.
- [86] S. E. Park, D. S. Kim, J. S. Chang, W. Y. Kim, *Catal. Today* **1998**, 44, 301-308.
- [87] J. Chaignon, ENS de Lyon / ICMol, Universitat de Valencia **2013**.

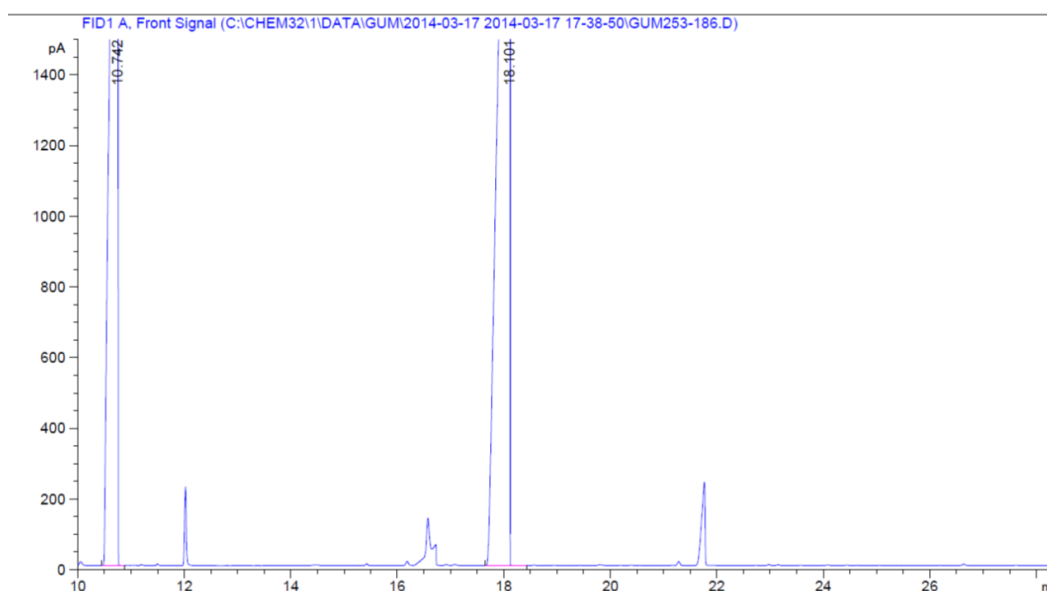
- [88] B. L. Newalkar, S. Komarneni, H. Katsuki, *Chem. Commun.* **2000**, 2389-2390.
- [89] S. Abry, ENS de Lyon **2007**.
- [90] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- [91] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
- [92] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2006**, 45, 3216-3251.
- [93] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- [94] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27.
- [95] C. Y. Chen, S. Q. Xiao, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1995**, 4, 1.
- [96] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299.
- [97] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, 38, 56-77.
- [98] J. Zhang, D. Goldfarb, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 48, 143-149.
- [99] J. Frasc, B. Lebeau, M. Soulard, J. Patarin, R. Zana, *Langmuir* **2000**, 16, 9049-9057.
- [100] J. Patarin, B. Lebeau, R. Zana, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7, 107-115.
- [101] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2068.
- [102] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 516.
- [103] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8835-8842.
- [104] K. Cassiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Chem. Commun.* **2000**, 2489-2490.
- [105] A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1995**, 374, 529.
- [106] A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, F. Di Renzo, F. Fajula, *Catal. Today* **2001**, 68, 191-200.
- [107] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2317-2324.
- [108] N. Igarashi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 59, 43-52.
- [109] A. Bhaumik, T. Tatsumi, *J. Catal.* **2000**, 189, 31-39.
- [110] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1657-1664.
- [111] M. L. Pena, V. Dellarocca, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia, L. Marchese, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44, 345-356.
- [112] S. T. Wong, H. P. Lin, C. Y. Mou, *Appl. Catal. A-Gen.* **2000**, 198, 103-114.
- [113] H. P. Lin, C. Y. Mou, *Science* **1996**, 273, 765.
- [114] H. P. Lin, S. F. Cheng, C. Y. Mou, *Microporous Mater.* **1997**, 10, 111.
- [115] A. R. Badiel, L. Bonneviot, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4142-4145.
- [116] B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1716-&.
- [117] A. Jentys, K. Kleestorfer, H. Vinek, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 321-328.
- [118] R. T. Smith, C., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1973**, 70, 289-293.
- [119] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, N. Moriga, M. Shimada, *Sens. Actuators, A* **1989**, 16, 359-367.
- [120] Y. Cesteros, G. L. Haller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 43, 171-179.
- [121] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J. E. Sueiras, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 123-129.
- [122] D. Zhao, D. Goldfarb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 875-876.
- [123] M. Feyen, C. Weidenthaler, F. Schuth, A. H. Lu, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2955-2961.
- [124] W. Long, C. W. Jones, *ACS Catal.* **2011**, 1, 674-681.
- [125] R. Xing, N. Liu, Y. M. Liu, H. W. Wu, Y. W. Jiang, L. Chen, M. Y. He, P. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2455-2461.
- [126] F. Kucera, J. Jancar, *Polym. Eng. Sci.* **1998**, 38, 783-792.
- [127] W. J. Zhu, W. Ma, C. X. Li, J. M. Pan, X. H. Dai, M. Y. Gan, Q. Qu, Y. L. Zhang, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, 453, 27-36.
- [128] Y. Wang, J. F. Wong, X. W. Teng, X. Z. Lin, H. Yang, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1555-1559.
- [129] Y. Z. Zhaoyu Fan, Florentina Preda, Jean-Marc Clacens, Hui Shi, Limin Wang, Xiaoshuang Feng and Floryan De Campo, *Green Chemistry* **2015**, 17, 882-892.
- [130] H. Sagitani, Y. Hayashi, M. Ochiai, *Journal of American Oil Chemist's Society* **1989**, 66, 146-152.
- [131] Y. Jin, J. Shi, F. M. Zhang, Y. J. Zhong, W. D. Zhu, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2014**, 383, 167-171.
- [132] F. Decampo, W. J. Zhou, Z. Y. Fan, X. S. Feng, J. M. Clacens, L. Bonneviot, G. Malcouronne, (Ed.: Solvay), **2013**.

- [133] J. Chaignon, Y. Bouizi, L. Davin, N. Calin, B. Albela, L. Bonneviot, *Royal Society of Chemistry* **2015**.
- [134] J.-L. Xing, X.-J. Ma, T.-Q. Yang, S.-H. Jiang, Q.-S. Xue, Y.-J. Yu, K.-F. Lam, E.-H. Yuan, B. Albela, L. Bonneviot, K. Zhang, P. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *in press*.
- [135] F. Thibaut-Starzyk, *Les matériaux micro et mésoporeux -caractérisation*, **2004**.
- [136] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201.
- [137] H. Andy, in <http://particlesscies.blogspot.it/>, **2015**.
- [138] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [139] C. G. Shull, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1405.
- [140] B. C. Lippens, J. H. d. Boer, *J. Catal.* **1965**, *4*, 319.
- [141] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470.
- [142] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [143] S. Abry, P. Zhang, B. Albela, L. Bonneviot, *Royal Society of Chemistry* **2014**, *4*, 62903-62911.
- [144] H. L. Smith, D. C. Hoffman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 243-247.

## IX Annexes

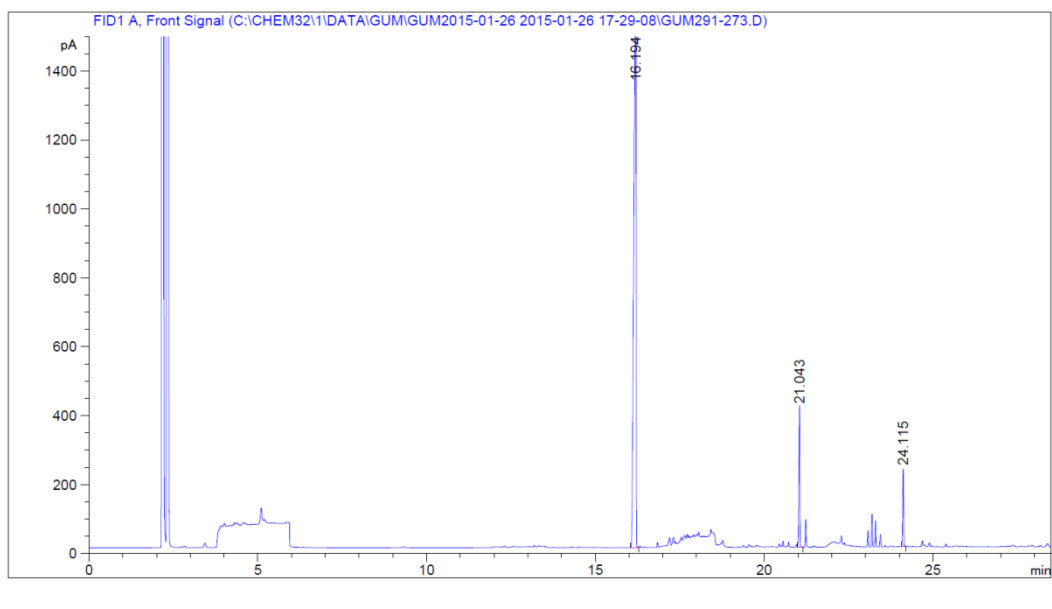


**Annexe 1: Chromatogramme de la réaction d'acétalysation du nonanal par de l'éthylène glycol à 30°C. Le 1<sup>er</sup> pic correspond à l'étalon interne, le 2<sup>nd</sup> au nonanal, le 3<sup>ème</sup> à l'acétal et le 4<sup>ème</sup> au coproduit**

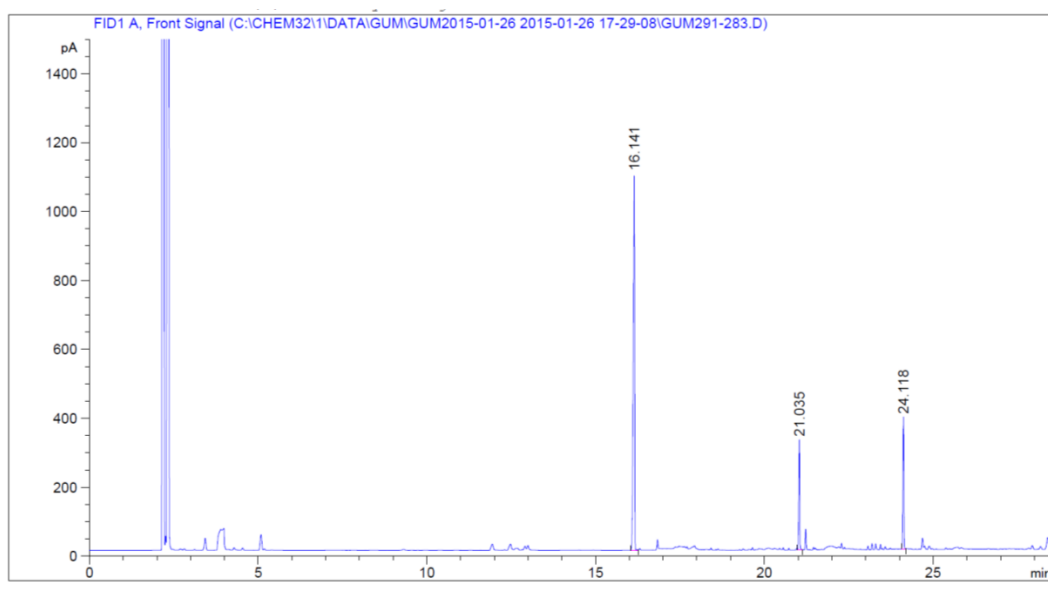


**Annexe 2: Chromatogramme de la réaction d'acétalysation du nonanal par de l'éthylène glycol à 90°C**

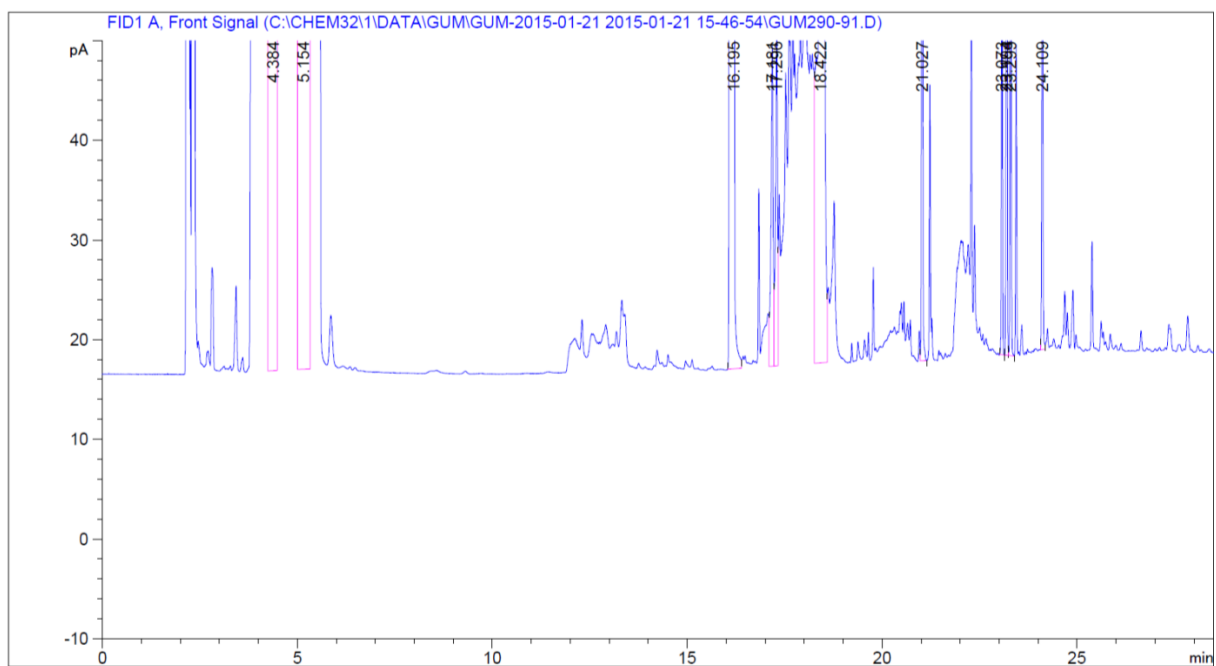




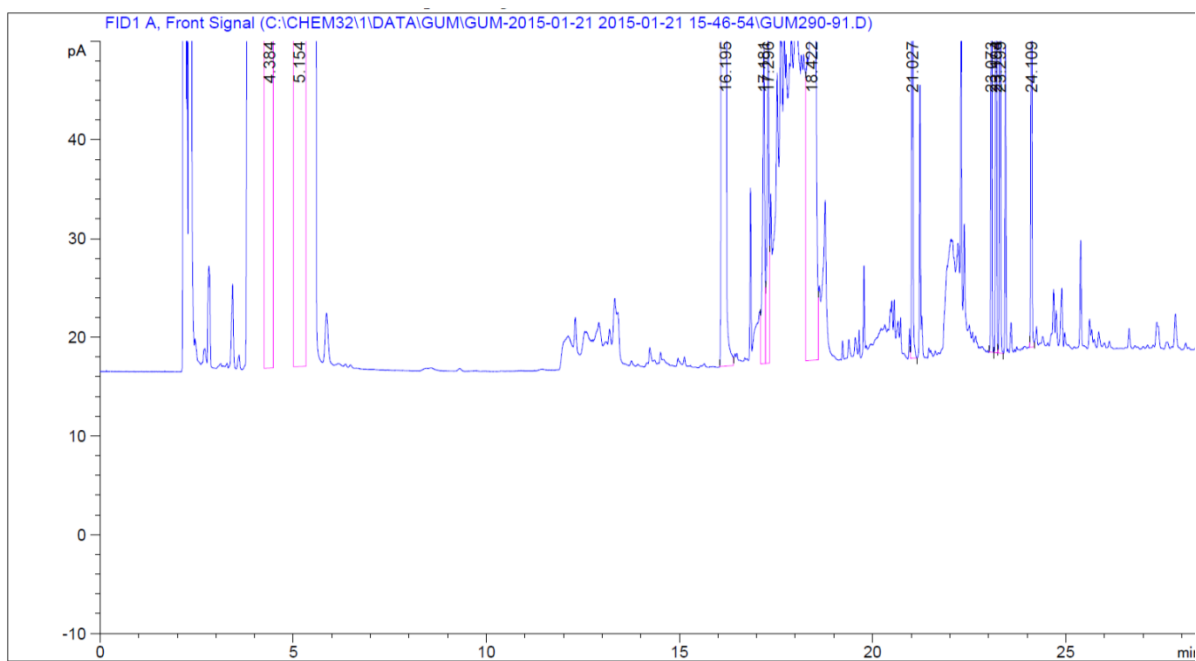
**Annexe 3 : Chromatogramme de la réaction d'éthérification du glycérol par du dodécanol en présence de nanoparticules de carbone sulfonée**



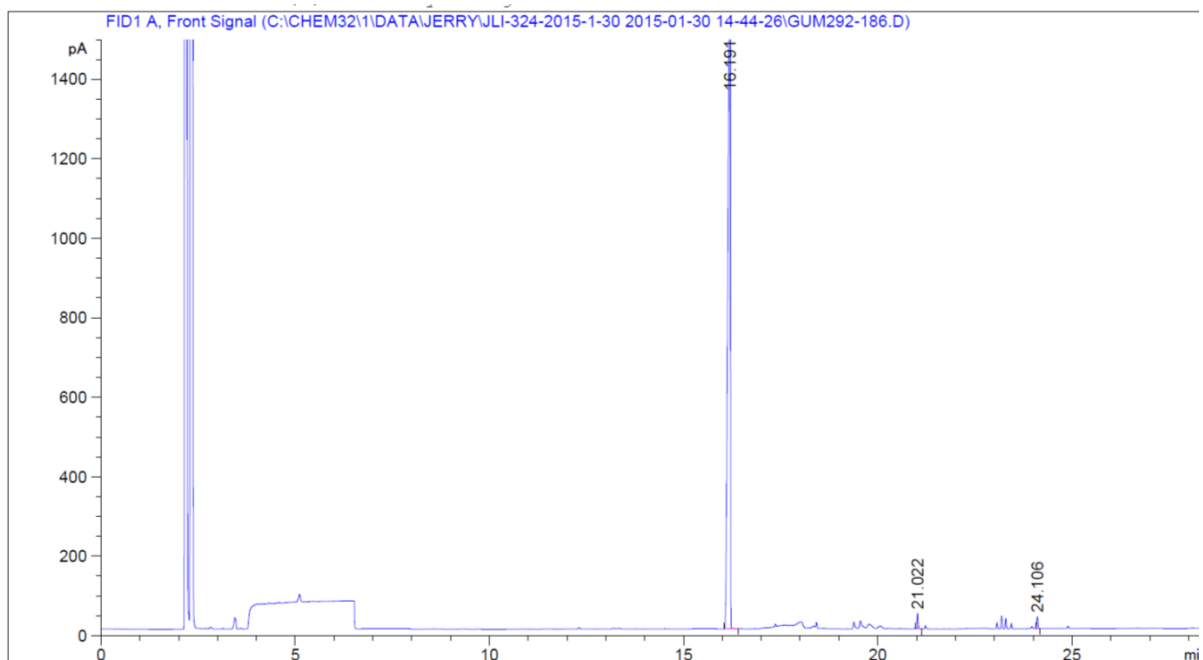
**Annexe 4: Chromatogramme de la réaction d'éthérification du glycérol par du dodécanol en présence de nanoparticules de carbone sulfonées et avec chaîne dodécyl greffée**



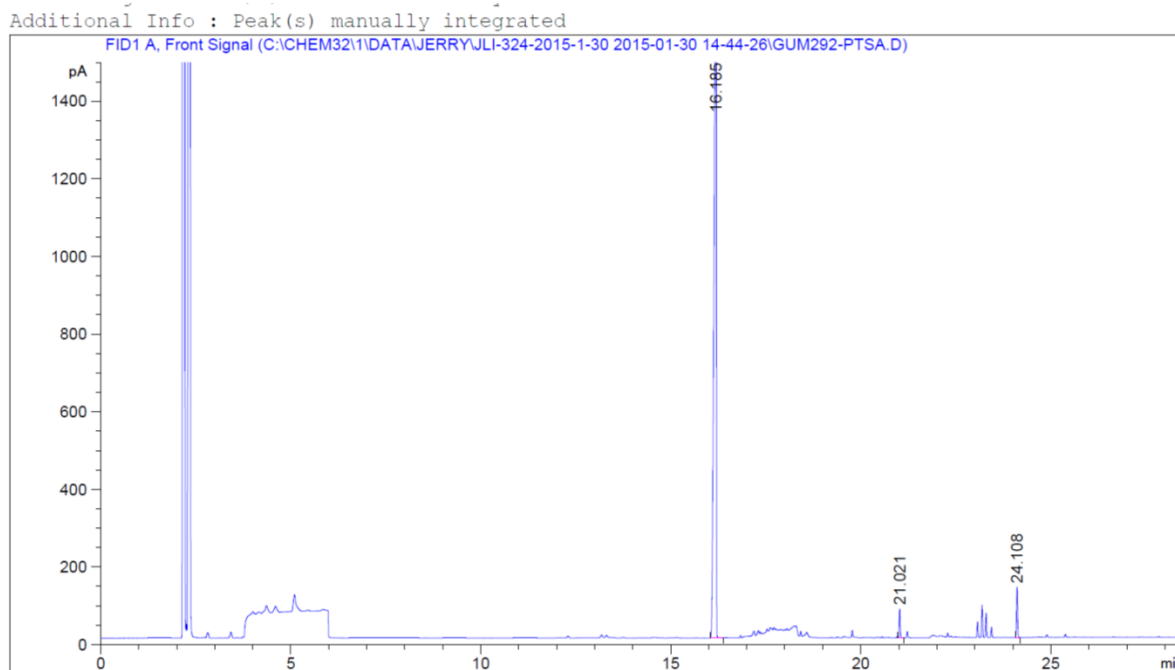
**Annexe 5: Chromatogramme de la réaction d'éthérification du glycérol par du dodécanol en présence de particules de MCM-41 sulfonée**



**Annexe 6: Chromatogramme de la réaction d'éthérification du glycérol par du dodécanol en présence de particules de MCM-41 sulfonée avec chaîne octyle greffée**



**Annexe 7: Chromatogramme de la réaction d'éthérification du glycérol par du dodécanol en présence de particules d'Aerosil® 200 avec chaîne octadecyle et fonction propyle SO<sub>3</sub>H greffées**



**Annexe 8: Chromatogramme de la réaction d'éthérification du glycérol par du dodécanol en présence de PTSA**

## X Résumé

L'objectif de cette thèse consiste à mettre en place un système d'émulsion catalysé par des nanoparticules de Pickering afin de synthétiser des tensioactifs bio sourcés. Pour cela nous nous sommes intéressés à des matériaux mésoporeux fonctionnalisés (de type MCM-41). Ces matériaux favorisent la formation des émulsions tout en catalysant la réaction.

Après une étude bibliographique sur le glycérol, les tensioactifs, les émulsions de Pickering et les matériaux mésoporeux, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la fonctionnalisation de ces matériaux. Puis après les avoir caractérisés, nous les avons testés dans des réactions modèles biphasiques (acétalysation et hydrolyse d'ester). Enfin, nous avons terminé cette étude en testant ces catalyseurs dans notre réaction cible (éthérification du glycérol par des alcools gras).

La MCM-41 a été synthétisée en utilisant un chauffage micro-onde.

Les fonctions greffées sur nos matériaux ont permis de faire varier la balance hydrophile-hydrophobe de nos matériaux tout en leur fournissant une fonction catalytique. Les nanoparticules ont été caractérisées par leur ATG, BET, DRX, analyse élémentaire, acidité et tailles des particules.

Des catalyseurs à base d'Aerosil® 200 et de Nanoparticules de carbone ont également été testés.

Une longue chaîne alkyke ( $C_{18}$ ) et des nanoparticules de petites tailles (Aerosil® 200 et nanoparticules de carbone) favorisent la stabilité des émulsions. Cependant la présence de pores dans nos matériaux n'apporte pas d'avantage catalytique déterminant.

Mots-clés : Matériaux mésoporeux, Emulsion de Pickering, Glycérol, Biomasse, PIC, MCM-41, Aerosil® 200, Nanoparticules de carbone

## XI Summary

The objective of this work is the conception of emulsion catalysed by Pickering nanoparticles in order to synthesize biosurfactant. Our strategy was based on functionalised mesoporous materials (MCM-41). These materials combine both emulsion stabilisation and reaction catalysis.

After a bibliographic study on glycerol, surfactants, Pickering emulsions and mesoporous materials; our strategy was to functionalise these materials. After characterisation, these materials were tested in biphasic model reactions (acetalisation and ester hydrolysis). We come to the end of this study by testing these catalysts in our target reaction (glycerol etherification from fatty alcohol).

The MCM-41 was synthesized by using a microwave heating.

The grafted functions on our materials can both make several hydrophilic-hydrophobic materials as possible and provided them some catalytic functions. The nanoparticles were characterized by TGA, BET, XRD, elemental analysis, acidity and particle size.

Catalyst from Aerosil<sup>®</sup> 200 and carbon nanoparticles were also tested.

A long alkyl chain (C<sub>18</sub>) and small nanoparticles (Aerosil<sup>®</sup> 200 and carbon nanoparticles) support the emulsion's stability. Nevertheless, the porous inside our materials is not interesting on a catalytic point of view.

Keywords: Mesoporous materials, Pickering emulsion, Glycerol, Biomass, PIC, MCM-41, Aerosil<sup>®</sup> 200, carbon nanoparticles